

Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit neuen Azolylpyridinliganden zur Heterogenisierung auf anorganischen Trägermaterialien

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

(D 386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Katrin Roth

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel

Kaiserslautern 2012

Tag der wissenschaftlichen Aussprache:

15.11.2012

Dekan:

Prof. Dr. J. Hartung

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. S. Ernst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel in der Zeit von August 2008 bis Juni 2012 angefertigt.

für Daniel

Abstract

Die immer höheren Kosten für Energie und die Verknappung der natürlichen Ressourcen steigern die Bedeutung der Forschung an Katalysatoren für die chemische Synthese. Da die Herstellung geeigneter Katalysatoren zeitintensiv und teuer ist, sowohl durch den Einsatz von Edelmetallen als katalytisch aktivem Zentrum, als auch durch Verwendung von aufwändig synthetisierten Ligandsystemen, liegt der Fokus der Industrie auf heterogen katalysierten Verfahren. Im Arbeitskreis Thiel werden bereits seit längerer Zeit Pyrazolylpyridine als Chelatliganden für Übergangsmetallkomplexe synthetisiert, da sie leicht funktionalisierbar und damit in ihren elektronischen Eigenschaften modifizierbar sind. Ziel der vorliegenden Dissertation war die Synthese neuer Pyrazolyl- und Triazolylpyridine, die durch ihre funktionellen Gruppen eine einfache Heterogenisierung auf einem Trägermaterial ermöglichen, und so die Synthese von heterogenisierten Katalysatoren erlauben. Die Wahl fiel hierbei auf Ester- bzw. Chloridfunktionen, da die erfolgreiche Anbindung dieser Gruppen auf Trägermaterialien bereits bekannt ist. Die erfolgreiche Herstellung der an Position 5 des Azolylrings funktionalisierten Liganden gelang durch Synthese der Pyrazolylpyridine über eine Pyridylpyranonzwischenstufe bzw. durch Verwendung von Anhydriden als Edukte.

In einem zweiten Schritt wurde das nächste Ziel, die Anbindung der hergestellten Liganden auf ein Trägermaterial, durch die Verwendung von Amin- und Imidazolfunktionalisierten Kieselgelen realisiert. Die erfolgreiche Synthese konnte durch Festkörper-NMR-Analytik bestätigt werden. Sowohl die freien, als auch die heterogenisierten Liganden wurden nun verwendet, um Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren. Es wurden Palladium(II)komplexe, ausgehend von Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid und Ruthenium(II)komplexe, ausgehend von Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid, Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid und Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)dimer hergestellt und charakterisiert.

Ebenfalls wurde die Eignung dieser Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren für chemische Reaktionen getestet. Die Palladiumkomplexe wurden in der Suzuki-Kupplung von Phenylhalogeniden mit Phenylboronsäure getestet. Die Eignung der Rutheniumverbindungen als Hydrierkatalysatoren wurde zum einen in der Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure, zum anderen in der Transferhydrierung von Acetophenon untersucht. Dabei zeigte sich besonders eine gute Aktivität der Rutheniumkomplexe als Katalysatoren in der Transferhydrierung.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-------------|
| Abbildungsverzeichnis | VII |
| Tabellenverzeichnis | XI |
| Abkürzungsverzeichnis | XIII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Katalyse | 1 |
| 1.1.1 Allgemeines | 1 |
| 1.1.2 Zweiphasenkatalyse | 2 |
| 1.1.3 Heterogenisierung auf einem Trägermaterial | 4 |
| 1.2 Azolylpyridine als Liganden | 5 |
| 2 Motivation und Zielsetzung | 7 |
| 3 Ergebnisse und Diskussion | 9 |
| 3.1 Synthese der Pyrazolylpyridinliganden | 9 |
| 3.1.1 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)essigsäure (2) | 9 |
| 3.1.1.1 Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (1) | 9 |
| 3.1.1.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)essigsäure (2) | 11 |
| 3.1.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (7) | 12 |
| 3.1.2.1 4-(Methylthio)-6-(pyridin-2-yl)-2 <i>H</i> -pyran-2-on-3-carbonitril (4) | 13 |
| 3.1.2.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)acetonitril (5) | 15 |
| 3.1.2.3 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäure (6) | 16 |
| 3.1.2.4 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (7) | 17 |
| 3.1.3 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)propansäureethylester (10) | 19 |
| 3.1.3.1 4,6-Dioxo-6-(pyridin-2-yl)hexansäure (8) | 19 |
| 3.1.3.2 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)propansäure (9) | 23 |
| 3.1.3.3 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)propansäureethylester (10) | 25 |
| 3.1.4 5,7-Dioxo-7-(pyridin-2-yl)heptansäure (13) | 25 |
| 3.2 Synthese der Triazolylpyridinliganden | 28 |
| 3.2.1 2-(5-(3-Chloropropyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (18) | 28 |
| 3.2.1.1 (Pyridin-2-yl)amidrazon (14) | 29 |
| 3.2.1.2 4-Chlor- <i>N</i> '-(imino(pyridin-2-yl)methyl)butanhydrazid (17) | 31 |
| 3.2.1.3 2-(5-(3-Chloropropyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (18) | 32 |
| 3.2.2 2-(<i>NH</i> -1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (20) | 34 |
| 3.2.2.1 4-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (19) | 34 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.2.2.2 | 2-(<i>NH</i> -1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (20) | 35 |
| 3.3 | Heterogenisierung der Liganden | 36 |
| 3.3.1 | 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)- <i>N</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)acetamid (21) | 36 |
| 3.3.2 | Ligand 1 heterogenisiert auf Kieselgel (22) | 36 |
| 3.3.3 | Ligand 7 heterogenisiert auf Kieselgel (23) | 38 |
| 3.3.4 | Ligand 10 heterogenisiert auf Kieselgel (24) | 39 |
| 3.3.5 | Ligand 18 heterogenisiert auf Kieselgel (26) | 41 |
| 3.4 | Synthese der Palladiumkomplexe | 43 |
| 3.4.1 | Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid als Komplexvorstufe | 43 |
| 3.4.2 | Palladium(II)chlorid als Komplexvorstufe | 47 |
| 3.4.3 | Palladium(II)acetat als Komplexvorstufe | 48 |
| 3.5 | Synthese der Rutheniumkomplexe | 50 |
| 3.5.1 | Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid als Komplexvorstufe | 50 |
| 3.5.2 | Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid als Komplexvorstufe | 55 |
| 3.5.3 | Dichlorido(η^6 - <i>para</i> -cymol)ruthenium(II)dimer als Komplexvorstufe | 59 |
| 3.6 | Komplexe mit anderen Metallen | 63 |
| 3.7 | Katalyseexperimente | 64 |
| 3.7.1 | Suzuki-Kupplung | 64 |
| 3.7.2 | Transferhydrierung | 66 |
| 3.7.3 | CO ₂ -Hydrierung | 70 |
| 4 | Zusammenfassung und Ausblick | 73 |
| 4.1 | Zusammenfassung | 73 |
| 4.2 | Ausblick | 76 |
| 5 | Experimenteller Teil | 79 |
| 5.1 | Arbeitstechniken und Geräte | 79 |
| 5.2 | Synthese der Liganden | 81 |
| 5.2.1 | <i>N</i> -funktionalisiertes Pyrazolylpyridin | 81 |
| 5.2.1.1 | Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (1) | 81 |
| 5.2.1.2 | 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)essigsäure (2) | 82 |
| 5.2.2 | 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäure (6) und Derivate | 83 |
| 5.2.2.1 | 2,2-Bismethylmercapto-1-cyanacrylsäuremethylester (3) | 83 |
| 5.2.2.2 | 4-(Methylthio)-6-(pyridin-2-yl)-2 <i>H</i> -pyran-2-on-3-carbonitril (4) | 84 |
| 5.2.2.3 | 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)acetonitril (5) | 85 |
| 5.2.2.4 | 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäure (6) | 85 |
| 5.2.2.5 | 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (7) | 86 |
| 5.2.3 | 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)propansäure (9) und Derivate | 87 |
| 5.2.3.1 | 4,6-Dioxo-6-(pyridin-2-yl)hexansäure (8) | 87 |
| 5.2.3.2 | 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)propansäure (9) | 88 |
| 5.2.3.3 | 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)propansäureethylester (10) | 89 |
| 5.2.3.4 | Alternative Edukte zur Synthese von 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)- propansäure (9) | 89 |
| 5.2.4 | 5,7-Dioxo-7-(pyridin-2-yl)heptansäure (13) | 90 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.2.5 | 2-(5-(3-Chloropropyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (18) | 91 |
| 5.2.5.1 | (Pyridin-2-yl)amidrazon (14) | 91 |
| 5.2.5.2 | Nebenreaktion zu 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (15) | 92 |
| 5.2.5.3 | 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (16) | 93 |
| 5.2.5.4 | 4-Chlor- <i>N'</i> -(imino(pyridin-2-yl)methyl)butanhydrazid (17) | 93 |
| 5.2.5.5 | 2-(5-(3-Chloropropyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (18) | 94 |
| 5.2.6 | 2-(<i>NH</i> -1,2,3-Triazol-4-yl)pyridin (20) | 95 |
| 5.2.6.1 | 4-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (19) | 95 |
| 5.2.6.2 | 2-(<i>NH</i> -1,2,3-Triazol-4-yl)pyridin (20) | 96 |
| 5.3 | Heterogenisierung der Liganden | 98 |
| 5.3.1 | Aktivierung von Siliziumdioxid | 98 |
| 5.3.2 | 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)- <i>N</i> -(3-(triethoxysilyl)propyl)acetamid (21) | 98 |
| 5.3.3 | Ligand 1 heterogenisiert auf Kieselgel (22) | 98 |
| 5.3.4 | Ligand 7 heterogenisiert auf Kieselgel (23) | 99 |
| 5.3.5 | Ligand 10 heterogenisiert auf Kieselgel (24) | 100 |
| 5.3.6 | Ligand 18 heterogenisiert auf Kieselgel (26) | 101 |
| 5.3.6.1 | 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-1 <i>H</i> -imidazol auf Kieselgel (25) | 101 |
| 5.3.6.2 | Heterogenisierung zu Ligand 26 | 101 |
| 5.4 | Synthese der Palladiumkomplexe | 103 |
| 5.4.1 | Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid als Komplexvorstufe | 103 |
| 5.4.1.1 | Dichlorido[ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat]palladium(II) (27) | 103 |
| 5.4.1.2 | Dichlorido[2-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)acetonitril]palladium(II) (28) | 104 |
| 5.4.1.3 | Dichlorido[2-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäure]palladium(II) (29) | 105 |
| 5.4.1.4 | Dichlorido[2-(5-(3-chloropropyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)pyridin]-palladium(II) (30) | 105 |
| 5.4.1.5 | Dichlorido[2-(<i>NH</i> -1,2,3-Triazol-4-yl)pyridin]palladium(II) (31) | 106 |
| 5.4.1.6 | Komplexierung mit Ligand 22 zu Komplex 32 | 107 |
| 5.4.2 | Palladium(II)chlorid als Komplexvorstufe | 108 |
| 5.4.2.1 | Dichlorido[3-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)propansäure]palladium(II) (33) | 108 |
| 5.4.3 | Palladium(II)acetat als Komplexvorstufe | 109 |
| 5.4.3.1 | Bis[3-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-ylato)propansäure]palladium(II) (34) | 109 |
| 5.5 | Synthese der Rutheniumkomplexe | 110 |
| 5.5.1 | Precursor für Rutheniumkomplexe | 110 |
| 5.5.2 | Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid als Komplexvorstufe | 110 |
| 5.5.2.1 | Carbonylhydridobis(triphenylphosphan)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)acetonitril]ruthenium(II) (35) | 110 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 5.5.2.2 | Carbonylhydridobis(triphenylphosphan)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäure]ruthenium(II) (36) | 111 |
| 5.5.2.3 | Carbonylhydridobis(triphenylphosphan)[2-(5-(3-chloropropyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)pyridin]ruthenium(II) (37) | 111 |
| 5.5.2.4 | Carbonylhydridobis(triphenylphosphan)[4-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat]ruthenium(II) (38) | 112 |
| 5.5.2.5 | Komplexierung mit Ligand 22 zu Komplex 39 | 113 |
| 5.5.3 | Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid als Komplexvorstufe | 113 |
| 5.5.3.1 | Dichloridobis(dimethylsulfoxid)[ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat]ruthenium(II) (40) | 114 |
| 5.5.3.2 | Dichloridobis(dimethylsulfoxid)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)acetonitril]ruthenium(II) (41) | 115 |
| 5.5.3.3 | Dichloridobis(dimethylsulfoxid)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäure]ruthenium(II) (42) | 115 |
| 5.5.3.4 | Dichloridobis(dimethylsulfoxid)[4-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat]ruthenium(II) (43) | 116 |
| 5.5.3.5 | Komplexierung mit Ligand 22 zu Komplex 44 | 116 |
| 5.5.4 | Dichlorido(η^6 - <i>para</i> -cymol)ruthenium(II)dimer als Komplexvorstufe | 117 |
| 5.5.4.1 | Chlorido(η^6 - <i>para</i> -cymol)[ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat]-ruthenium(II)perchlorat (45) | 118 |
| 5.5.4.2 | Chlorido(η^6 - <i>para</i> -cymol)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)acetonitril]-ruthenium(II)perchlorat (46) | 118 |
| 5.5.4.3 | Chlorido(η^6 - <i>para</i> -cymol)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)essigsäure]ruthenium(II)perchlorat (47) | 119 |
| 5.5.4.4 | Chlorido(η^6 - <i>para</i> -cymol)[3-(3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol-5-yl)propan-säure]ruthenium(II)perchlorat (48) | 120 |
| 5.5.4.5 | Chlorido(η^6 - <i>para</i> -cymol)[2-(5-(3-chloropropyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl)pyridin]ruthenium(II)perchlorat (49) | 121 |
| 5.5.4.6 | Chlorido(η^6 - <i>para</i> -cymol)[4-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat]ruthenium(II)perchlorat (50) | 122 |
| 5.5.4.7 | Komplexierung mit Ligand 22 zu Komplex 51 | 123 |
| 5.5.4.8 | Komplexierung mit Ligand 23 zu Komplex 52 | 123 |
| 5.5.4.9 | Komplexierung mit Ligand 24 zu Komplex 53 | 124 |
| 5.5.4.10 | Komplexierung mit Ligand 26 zu Komplex 54 | 125 |
| 5.6 | Komplexe mit anderen Metallen | 126 |
| 5.6.1 | Kupfer(I)acetat als Komplexvorstufe (55) | 126 |
| 5.6.2 | Zink(II)acetat als Komplexvorstufe (56) | 126 |
| 5.6.3 | Kobalt(III)acetat als Komplexvorstufe (Komplex 57) | 127 |
| 5.6.4 | Mangan(II)acetat als Komplexvorstufe (Komplex 58) | 128 |
| 5.7 | Katalyseexperimente | 130 |
| 5.7.1 | Suzuki-Kupplung | 130 |
| 5.7.2 | Transferhydrierung | 130 |
| 5.7.3 | CO ₂ -Hydrierung | 130 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6 | Literaturverzeichnis | 131 |
| 7 | Anhang | 137 |
| 7.1 | Kristallstrukturdaten | 137 |
| 7.1.1 | Kristallstruktur von Ligand 8 | 138 |
| 7.1.2 | Kristallstruktur von Ligand 13 | 139 |
| 7.1.3 | Kristallstruktur von Ligand 15 | 140 |
| 7.1.4 | Kristallstruktur von Komplex 36 | 141 |
| 7.1.5 | Kristallstruktur von Komplex 37 | 142 |
| 7.1.6 | Kristallstruktur von Komplex 40 | 143 |
| 7.1.7 | Kristallstruktur von Komplex 42 | 144 |
| 7.1.8 | Kristallstruktur von Komplex 55 | 145 |
| 7.2 | Danksagung | 147 |
| 7.3 | Eidesstattliche Erklärung | 149 |
| 7.4 | Lebenslauf | 151 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Grubbs-Katalysatoren. | 1 |
| 1.2 | Phosphanliganden in der Zweiphasenkatalyse. | 2 |
| 1.3 | Zweiphasenkatalyse in der Industrie. | 3 |
| 1.4 | Anionen und Kationen für ionische Flüssigkeiten. | 4 |
| 1.5 | Flow Sheet des ACETICA® Prozesses. ^[41] | 5 |
| 1.6 | Syntheserouten für funktionalisierte Pyrazolylpyridine. | 6 |
| 2.1 | Übersicht über im Arbeitskreis synthetisierte Pyrazolylpyridine. | 7 |
| 2.2 | Funktionalisierte Azolylpyridine. | 8 |
| 2.3 | Testreaktionen für die katalytischen Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe. | 8 |
| 3.1 | Synthese von Ligand 1 | 9 |
| 3.2 | ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 1 | 10 |
| 3.3 | ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 1 | 10 |
| 3.4 | Synthese von Ligand 2 | 11 |
| 3.5 | ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 2 | 11 |
| 3.6 | ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 2 | 12 |
| 3.7 | Syntheseroute zu Ligand 7 | 12 |
| 3.8 | Synthese von Ligand 4 | 13 |
| 3.9 | ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 4 | 14 |
| 3.10 | ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 4 | 14 |
| 3.11 | Synthese von Ligand 5 | 15 |
| 3.12 | ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 5 | 15 |
| 3.13 | ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 5 | 16 |
| 3.14 | Reaktionswege von Nitrilen zu Carbonsäuren. | 16 |
| 3.15 | Synthese von Ligand 6 | 17 |
| 3.16 | Synthese von Ligand 7 | 18 |
| 3.17 | ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 7 | 18 |
| 3.18 | Syntheseroute zu Ligand 10 | 19 |
| 3.19 | Synthese von Ligand 8 | 20 |
| 3.20 | Alternative Syntheserouten zu Ligand 8 nach Alves <i>et al.</i> | 20 |
| 3.21 | Alternative Syntheserouten zu Ligand 8 nach House <i>et al.</i> / Murai <i>et al.</i> | 21 |
| 3.22 | Kristallstruktur von Ligand 8 | 21 |
| 3.23 | Wasserstoffbrückenbindungen von Ligand 8 | 22 |
| 3.24 | ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 8 | 22 |
| 3.25 | ¹³ C-NMR-Spektrum von Verbindung 8 | 23 |
| 3.26 | Synthese von Ligand 9 | 23 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.27 | ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 9 . | 24 |
| 3.28 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 9 . | 24 |
| 3.29 | Synthese von Ligand 10 . | 25 |
| 3.30 | Synthese von Ligand 13 . | 25 |
| 3.31 | Kristallstruktur mit Wasserstoffbrückenbindungen von Ligand 13 . | 26 |
| 3.32 | Kristallstruktur von Ligand 13 . | 26 |
| 3.33 | Syntheseroute zu Ligand 18 . | 28 |
| 3.34 | Synthese von Ligand 14 . | 29 |
| 3.35 | Kristallstruktur von Ligand 15 . | 29 |
| 3.36 | Tautomere Grenzstrukturen von Ligand 14 . | 30 |
| 3.37 | ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 14 . | 30 |
| 3.38 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 14 . | 30 |
| 3.39 | Synthese von Ligand 17 . | 31 |
| 3.40 | ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 17 . | 31 |
| 3.41 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 17 . | 32 |
| 3.42 | Synthese von Ligand 18 . | 32 |
| 3.43 | ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 18 . | 33 |
| 3.44 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 18 . | 33 |
| 3.45 | Synthese von Ligand 19 . | 34 |
| 3.46 | Synthese von Ligand 20 . | 35 |
| 3.47 | Synthese von Ligand 21 . | 36 |
| 3.48 | Synthese von Ligand 22 . | 36 |
| 3.49 | IR-Spektren von Ligand 1 , 21 , 22 und SiO_2 . | 37 |
| 3.50 | Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden 1 und 22 . | 38 |
| 3.51 | Synthese von Ligand 23 . | 38 |
| 3.52 | Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden 7 und 23 . | 39 |
| 3.53 | Synthese von Ligand 24 . | 40 |
| 3.54 | Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden 10 und 24 . | 40 |
| 3.55 | Syntheseroute zu Ligand 26 . | 41 |
| 3.56 | Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden 18 , 25 und 26 . | 42 |
| 3.57 | Übersicht über synthetisierte Palladiumkomplexe. | 43 |
| 3.58 | ^1H -NMR-Spektrum von Komplex 27 . | 44 |
| 3.59 | Vergleich der ^1H -NMR-Daten von Verbindung 1 und 27 . | 45 |
| 3.60 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex 27 . | 45 |
| 3.61 | Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von Verbindung 1 und 27 . | 46 |
| 3.62 | Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe 27 und 32 . | 46 |
| 3.63 | Synthese von Komplex 33 . | 47 |
| 3.64 | Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von 9 und 33 . | 47 |
| 3.65 | Synthese von Komplex 34 . | 48 |
| 3.66 | Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von Komplex 33 und 34 . | 49 |
| 3.67 | Übersicht über die synthetisierten Rutheniumcarbonylhydrido-Komplexe. | 50 |
| 3.68 | Kristallstrukturen von Komplex 36 (links) und 37 (rechts). | 51 |
| 3.69 | ^1H -NMR-Spektrum von Komplex 35 . | 54 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.70 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex 35 | 54 |
| 3.71 | Übersicht über die synthetisierten Ruthenium-DMSO-Komplexe. | 55 |
| 3.72 | Kristallstrukturen von Komplex 40 und 42 | 56 |
| 3.73 | ^1H -NMR-Spektrum von Komplex 40 | 58 |
| 3.74 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex 40 | 59 |
| 3.75 | Übersicht über die homogenen Ruthenium-Cymol-Komplexe. | 60 |
| 3.76 | Übersicht über die heterogenen Ruthenium-Cymol-Komplexe. | 60 |
| 3.77 | ^1H -NMR-Spektrum von Komplex 47 | 61 |
| 3.78 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex 47 | 61 |
| 3.79 | ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex 52 | 62 |
| 3.80 | Kristallstruktur von Komplex 55 | 63 |
| 3.81 | Vereinfachter Mechanismus der Suzuki-Kupplung. | 64 |
| 3.82 | Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der Suzuki-Kupplung mit Komplex 33 als Katalysator und Iodbenzol als Edukt. | 66 |
| 3.83 | Vereinfachter Mechanismus der Transferhydrierung von Acetophenon mit 2-Propanol. | 67 |
| 3.84 | Ausbeuteverlauf der Transferhydrierung mit Ru-DMSO- und Ru-H-Komplexen. | 69 |
| 3.85 | Ausbeuteverlauf der Transferhydrierung mit Ru-Cymol-Komplexen. | 69 |
| 3.86 | Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure. | 70 |
| 3.87 | Vereinfachter Mechanismus der CO_2 -Hydrierung. | 70 |
| 3.88 | Ausbeutebestimmung der CO_2 -Hydrierung. | 71 |
| 4.1 | Übersicht über die synthetisierten Liganden. | 73 |
| 4.2 | Übersicht über die heterogenisierten Liganden. | 74 |
| 4.3 | Kristallstrukturen der Rutheniumkomplexe 36 , 37 , 40 und 42 | 75 |
| 4.4 | Vorgeschlagene alternative Syntheseroute zu Ligand 10 | 76 |
| 4.5 | Synthese der Cyansäureester. | 76 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------|--|-----|
| 3.1 | Vergleich von Bindungslängen in den Liganden 8 und 13 | 27 |
| 3.2 | Elementaranalyse von Ligand 22 | 37 |
| 3.3 | Elementaranalyse von Ligand 23 | 39 |
| 3.4 | Elementaranalyse von Ligand 24 | 40 |
| 3.5 | Elementaranalyse von Ligand 26 | 42 |
| 3.6 | Elementaranalyse von Komplex 33 | 48 |
| 3.7 | Elementaranalyse von Komplex 34 | 49 |
| 3.8 | Vergleich der Bindungslängen der Komplexe 36 und 37 | 52 |
| 3.9 | Vergleich der Bindungswinkel der Komplexe 36 und 37 | 53 |
| 3.10 | Vergleich der Bindungslängen der Komplexe 40 und 42 | 56 |
| 3.11 | Vergleich der Bindungswinkel der Komplexe 40 und 42 | 57 |
| 3.12 | Suzuki-Kupplung mit 28-33 als Katalysator. | 65 |
| 3.13 | Transferhydrierung von Acetophenon. | 68 |
| 3.14 | Hydrierung von CO ₂ | 72 |
| 7.1 | Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von 8 (09104o). | 138 |
| 7.2 | Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von 13 (09189o). | 139 |
| 7.3 | Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von 15 (1052o). | 140 |
| 7.4 | Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von 36 (1147o). | 141 |
| 7.5 | Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von 37 (11132o). | 142 |
| 7.6 | Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von 40 (10145o). | 143 |
| 7.7 | Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von 42 (12138o). | 144 |
| 7.8 | Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von 55 (09136o). | 145 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------------|--|
| Δ | Erhitzen unter Rückfluss |
| Ac | Acetyl ($-\text{COCH}_3$) |
| AcOH | Essigsäure |
| <i>n</i> -Bu | <i>n</i> -Butyl |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyllithium |
| <i>tert</i> -Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| <i>tert</i> -BuOH | <i>tert</i> -Butanol |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| Et | Ethyl |
| Et ₂ O | Diethylether |
| EtOH | Ethanol |
| EtOAc | Ethylacetat |
| GC/MS | Gaschromatographie / Massenspektrometrie |
| h | Stunden |
| LDA | Lithiumdiisopropylamid |
| Me | Methyl |
| MeCN | Acetonitril |
| MeOH | Methanol |
| min | Minuten |
| ÖPV | Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) |
| Ph | Phenyl |
| PhCN | Benzonitril |
| PPh ₃ | Triphenylphosphan |
| <i>i</i> -Pr | <i>iso</i> -Propyl |
| RT | Raumtemperatur |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Trimethylsilyl |
| TON | Turn Over Number |
| TOF | Turn Over Frequency |
| IR-Spektroskopie | Infrarot-Spektroskopie |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl in cm^{-1} |
| ATR | Attenuated Total Reflection |

| | |
|-------------------------------|--|
| br | breit |
| FT | Fourier-Transformation |
| m | mittel |
| s | stark |
| T | Transmission in Prozent |
| w | schwach |
| NMR-Spektroskopie | Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie |
| δ | chemische Verschiebung |
| J | Kopplungskonstante in Hz |
| br s | breites Singulett |
| COSY | Correlated Spectroscopy |
| d | Dublett |
| dd | Dublett von Dubletts |
| dt | Dublett von Triplets |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Correlation |
| HMQC | Heteronuclear Multiple Quantum Coherence |
| Hz | Hertz |
| m | Multiplett |
| ppm | parts per million |
| q | Quartett |
| quint | Quintett |
| s | Singulett |
| t | Triplett |

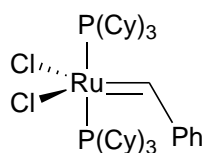
1 Einleitung

1.1 Katalyse

1.1.1 Allgemeines

Der Einsatz von Katalysatoren in industriellen Prozessen wird immer wichtiger, da auf diese Weise die eingesetzten Ressourcen besser genutzt werden können und energiesparender gearbeitet werden kann. Einen guten Hinweis auf die Bedeutung der Katalyse gibt auch die Vergabe der Nobelpreise in den letzten Jahren. Seit 2001 wurden vier Nobelpreise an Chemiker vergeben, die ihre Forschungsschwerpunkte auf dem Gebiet der Katalyse setzen. 2001 wurden Knowles, Noyori und Sharpless für ihre Forschungen bei chiral katalysierten Hydrierungs- bzw. Oxidationsreaktionen ausgezeichnet.^[1-3] Für die Entwicklungen der Metathese-Methode in der organischen Synthese erhielten Chauvin, Grubbs und Schrock 2005 den Nobelpreis.^[4-6] Die Fortschritte, zu denen z.B. Grubbs durch die Entwicklung seiner Rutheniumkomplexe auf dem Gebiet der Olefinmetathese beigetragen hat, sind enorm. Im Gegensatz zu früheren Katalysatoren sind die Grubbs-Katalysatoren unempfindlich gegenüber funktionellen Gruppen am Olefin und aufgrund ihrer guten Löslichkeit in einem breiten Spektrum von Lösungsmitteln einsetzbar (Abbildung 1.1).

Grubbs-Katalysator 1



Grubbs-Katalysator 2

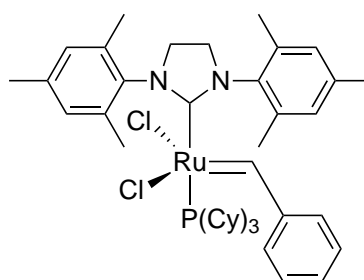


Abbildung 1.1: Grubbs-Katalysatoren.

Auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse wurde Ertl 2007 für seine Studien zu chemischen Reaktionen an festen Oberflächen ausgezeichnet.^[7] Den Chemikern Heck, Negishi und Suzuki wurden 2010 für die Entwicklung der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung in der organischen Synthese der Nobelpreis zugesprochen.^[8-10]

Die große Bedeutung der Katalyse nicht nur in der Forschung, sondern auch in industriellen Prozessen, wird durch die Tatsache belegt, dass über 85 % der chemischen Produkte mit Hilfe von katalytischen Prozessen hergestellt werden. Der Einsatz der Katalysatoren ist jedoch nicht nur auf die Produkterzeugung beschränkt, auch in der Reinigung von Wasser und Gasen spielen Katalysatoren im Bereich des Umweltschutzes eine große Rolle.^[11] Der weltweite Katalysatormarkt wird auf über 10 Mrd. € geschätzt und lässt sich in vier etwa gleich große Einsatzgebiete zusammenfassen: die Synthese von Polymeren, die Produktion von anderen Chemikalien, Produkte aus der Raffinerie und Einsatz in der Umwelttechnik. Die enorme Abhängigkeit der Wirtschaftlichkeit eines Produktionsprozesses vom Katalysator zeigt die Tatsache, dass je nach Chemiesparte durch die effizientere Nutzung von Rohstoffen, geringerem Energiebedarf und weniger Nebenprodukten und damit Kostenersparnis in der Aufarbeitung ein in die Katalyse investierter Euro einen Mehrwert von 100 bis 400 € erzeugt.^[12]

Ca. 80 % der katalytischen Verfahren verwenden heterogene Katalysatoren, nur ca. 15 % sind homogen und ca. 5 % enzymatisch katalysiert.^[13] Aufgrund der unterschiedlichen Vorteile von homogener und heterogener Katalyse findet man die homogene Katalyse hauptsächlich in der Produktion von Feinchemikalien und Pharmazeutika. In diesen Produkten werden die Nachteile wie die aufwändige Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsmedium und damit verbunden ein deutlich höherer Preis in Kauf genommen, da die Vorteile wie die sehr gute Selektivität und die leichte Optimierbarkeit des Katalysators durch die genaue Kenntnis des Reaktionsmechanismus überwiegen.

1.1.2 Zweiphasenkatalyse

Um die Vorteile der heterogenen und der homogenen Katalyse zu verknüpfen, gibt es verschiedene Lösungsansätze. Der erste Ansatz ist die Zweiphasenkatalyse, bei der die Edukte bzw. Produkte und der Katalysator in unterschiedlichen, nicht mischbaren Phasen gelöst sind.^[14–18] Die Standardliganden in solchen Systemen sind sulfonierte Triphenylphosphane. Durch die Sulfongruppen ist eine ausreichende Löslichkeit der Komplexe in der wässrigen Phase sicher gestellt (Abbildung 1.2).

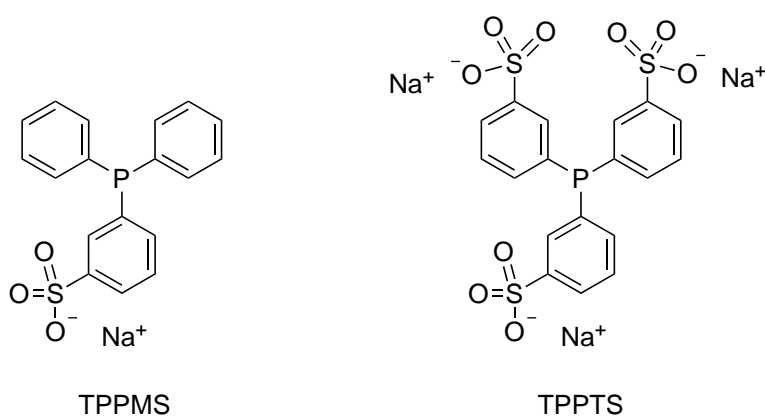


Abbildung 1.2: Phosphanliganden in der Zweiphasenkatalyse.

Während der Reaktion wird durch starkes Rühren eine ausreichende Durchmischung sichergestellt, nach dem Reaktor ist die leichte Abtrennbarkeit der Produkte vom Katalysator durch die Phasentrennung gegeben. Als Reaktionsmedien werden entweder ein organisches Lösungsmittel und Wasser, oder auch zwei nicht mischbare organische Lösungsmittel verwendet. Beispiele für industriell durchgeführte Zweiphasenkatalysen sind das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Oxoverfahren zur Synthese von *n*-iso-Butyraldehyd aus Propen und Synthesegas (10^6 t pro Jahr),^[19] das Kuraray-Verfahren zur Synthese von 2,7-Octadien-1-ol aus Butadien und Wasser^[20] oder auch der Shell Higher Olefin Process (SHOP) zur Oligomerisierung von Ethen zu α -Olefinen (10^6 t pro Jahr).^[21–23]

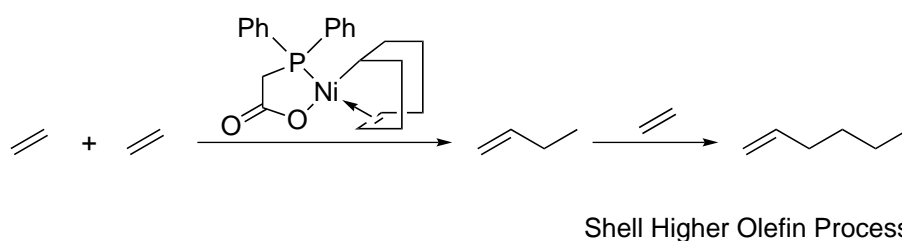
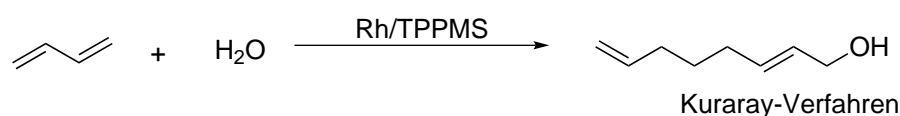
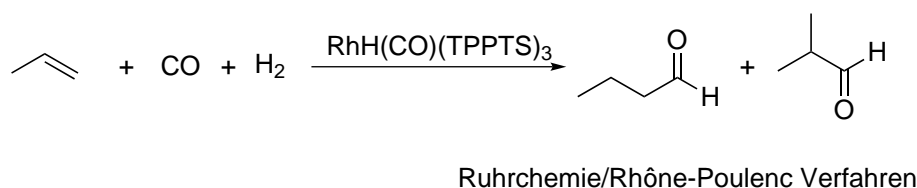


Abbildung 1.3: Zweiphasenkatalyse in der Industrie.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in solchen Zweiphasensystemen ist aufgrund der Reaktionsführung in getrennten Phasen sehr langsam. Es existieren aber Vorschläge, die z.B. temperaturabhängiges Lösungsverhalten nutzen, um während der Reaktion ein Einphasensystem vorliegen zu haben, dass nach der Reaktion durch Veränderung der Temperatur wieder zu einem Zweiphasensystem wird. Diese Komplexe besitzen meist Liganden mit Ethergruppen und sind so bei Reaktionstemperaturen im organischen Lösungsmittel löslich.^[24–26]

1.1.3 Heterogenisierung auf einem Trägermaterial

Als zweite Möglichkeit zur einfachen Abtrennung des homogenen Katalysators vom Reaktionsgemisch ist die Heterogenisierung des Übergangsmetallkomplexes auf einem Trägermaterial zu nennen.^[27–33] Die Anbindung kann hier kovalent oder ionisch erfolgen. Ein Sonderfall der ionischen Anbindung stellt die „Supported Liquid Phase Catalysis“ (SLPC) dar, bei der das Trägermaterial mit einer dünnen Schicht einer ionischen Flüssigkeit beschichtet ist, in der sich der Katalysator löst.^[34–37] Einige der meistgenutzten Anionen und Kationen für ionische Flüssigkeiten sind in Abbildung 1.4 dargestellt.

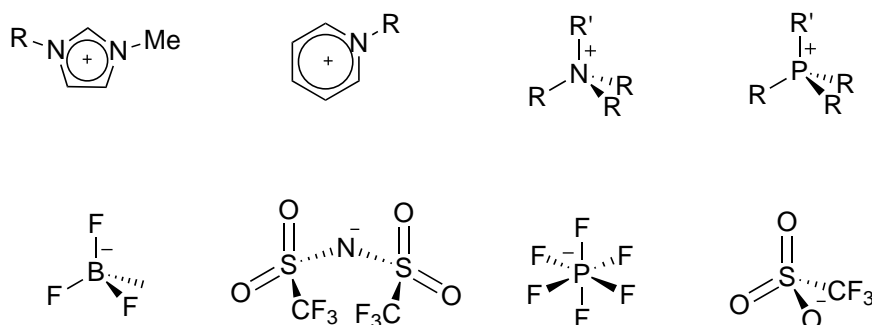


Abbildung 1.4: Anionen und Kationen für ionische Flüssigkeiten.

Als Trägermaterialien werden meist Stoffe mit hohen spezifischen Oberflächen, wie z.B. mesoporöse Kieselgele, eingesetzt. Siliziumdioxid ist zudem chemisch und thermisch sehr stabil. Aktuell im Fokus der Forschung sind aber auch nicht poröse Materialien wie Metalloxid-Nanopartikel, die z.B. durch ihre magnetischen Eigenschaften eine sehr einfache Separation des Katalysators vom Reaktionsmedium erlauben.^[38] Die kovalente Anbindung des katalytisch aktiven Komplexes an das Trägermaterial wird über sog. Linker-Moleküle realisiert. Linker sind Moleküle, die durch ihre Ankergruppen eine stabile Verbindung zum Trägermaterial herstellen und meist längere Alkylketten besitzen, um die für die Komplexbildung notwendige räumliche Anordnung am Metallzentrum zu erlauben. Die Wahl der eingesetzten Ankergruppe ist abhängig vom verwendeten Trägermaterial. Zur Anbindung von Komplexen auf Kieselgeloberflächen werden Trialkoxysilane verwendet, wird hingegen ein Metalloxid als Trägermaterial funktionalisiert, so kommen Phosphon- oder Carbonsäuren als Ankergruppen in Frage. Die Heterogenisierung von Metallkomplexen kann entweder durch die Anbindung des bereits fertig synthetisierten Komplexes auf das Trägermaterial oder durch die primäre Anbindung des Liganden und der darauf folgenden Komplexsynthese erfolgen.

Es gibt nur sehr wenige industrielle Verfahren mit heterogenisierten homogenen Katalysatoren. Dies ist durch die mangelnde Stabilität der Anbindung der Komplexe auf dem Trägermaterial unter den Reaktionsbedingungen zu begründen.^[39] Ein jedoch sehr erfolgreicher Prozess zur Carbonylierung von Methanol ist der ACETICA[®]-Prozess der Firmen Chiyoda und Universal Oil Products (UOP). Hier wird durch einen auf einem Vinylpyridinpolymer heterogenisierten Rhodiumkatalysator aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid Essigsäure hergestellt. Die Heterogenisierung des Komplexes bringt verfahrenstechnisch hier einen großen Vorteil, da normalerweise Wasser als Lösungsvermittler eingesetzt werden muss. Die anschließende Abtrennung des Wassers vom Produkt ist sehr energieaufwändig. Durch die Heterogenisierung und die Reaktionsführung über einen kontinuierlich betriebenen Blasensäulenreaktor kann die eingesetzte Wassermenge auf ein Minimum beschränkt werden und so Kosten für die Produktreinigung

eingespart werden. Dass die Verankerung des Komplexes auf dem Trägermaterial sehr stabil ist, zeigen Langzeittests. Selbst nach 7000 Betriebsstunden kann keine Deaktivierung festgestellt werden.^[40, 41]

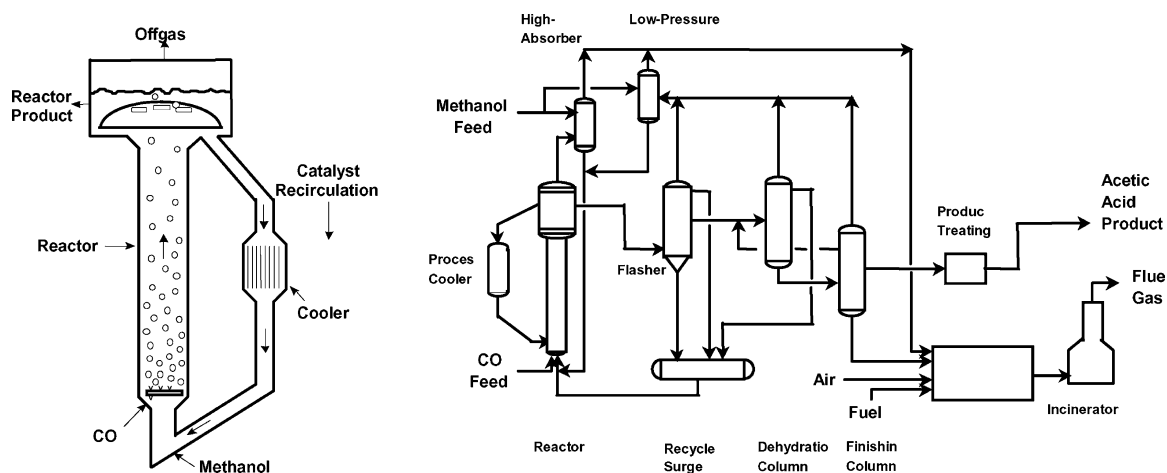


Abbildung 1.5: Flow Sheet des ACETICA® Prozesses.^[41]

1.2 Azolypyridine als Liganden

Ein Fokus der Forschung im Arbeitskreis Thiel liegt auf der Synthese von Liganden für Übergangsmetallkomplexe und deren Einsatz in der Katalyse. Neben Phosphanliganden^[38, 42, 43] werden vor allem Liganden mit Pyrazolyl- oder Triazolyleinheiten eingesetzt.^[44, 45] Dies ist durch die leichte Zugänglichkeit und die gute Funktionalisierbarkeit dieser Chelatliganden begründet. Ein breites Spektrum zur Funktionalisierung von Komplexliganden ist notwendig, da in der homogenen Katalyse die optimalen Eigenschaften eines Katalysators für die entsprechende Reaktion durch Veränderung der elektronischen oder sterischen Eigenschaften eingestellt werden müssen. So können durch elektronenziehende oder -schiebende Gruppen die elektronischen Eigenschaften variiert werden,^[44] durch Einführung längerer Alkylketten kann die Löslichkeit verändert werden.^[46] Es existieren mehrere Möglichkeiten für die Synthese von Pyrazolen. Eine Übersicht ist in Abbildung 1.6 dargestellt.

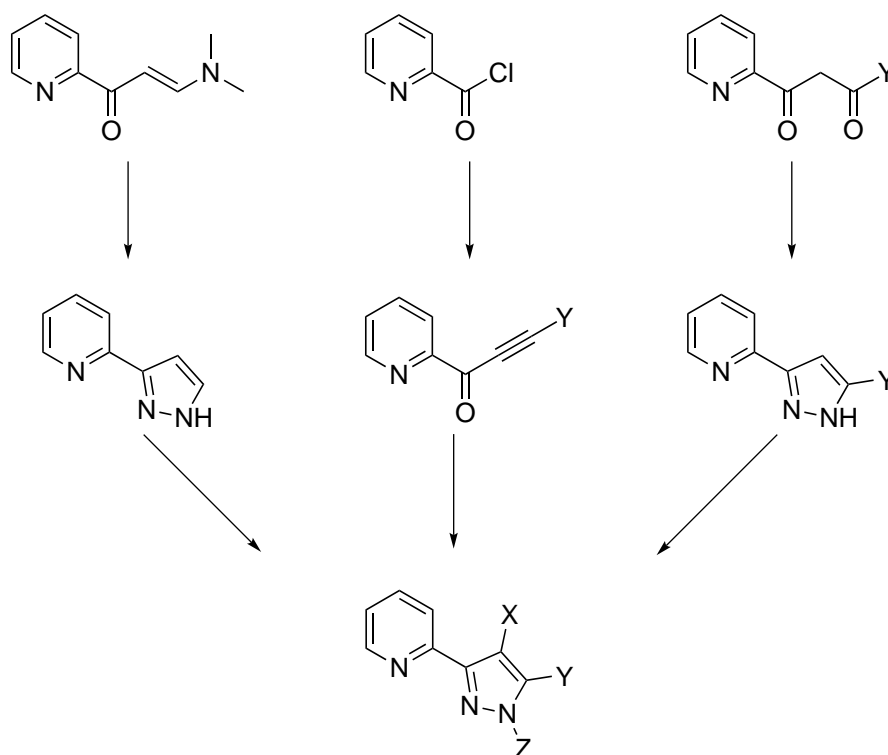


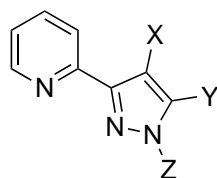
Abbildung 1.6: Syntheserouten für funktionalisierte Pyrazolypyridine.

Ausgehend von Aminopropenonen können durch die Umsetzung mit Hydrazin-Monohydrat unfunktionalisierte Pyrazolypyridine erhalten werden, die in einem weiteren Reaktionsschritt an Position 4 des Pyrazolringes (X) bzw. am Pyrazolstickstoffatom (Z) funktionalisiert werden können.^[47] Die zweite Syntheseroute verläuft ausgehend von einem Pyridinsäurechlorid über eine Alkinzwischenstufe zum Pyrazolypyridin, das durch Alkyl- oder Arylgruppen an Position 5 (Y) funktionalisiert sein kann.^[48] Die dritte Möglichkeit besteht in der Umsetzung von Pyridyl-1,3-diketonen mit Hydrazin-Monohydrat.^[49, 50] Die vorgestellten Synthesemethoden eignen sich auch, um tridentate *N,N,N*-Liganden herzustellen.

Ein zusätzlicher Vorteil von Pyrazolypyridinen ist ihre Zweizähnigkeit. Die Komplexe mit Chelatliganden sind in der Regel stabiler als mit einzähnigen Liganden. Dieser Effekt beruht darauf, dass für eine Dissoziation des Chelatliganden vom zentralen Metallion alle Bindungen gespalten werden müssen, was deutlich unwahrscheinlicher ist, als bei einzähnigen Liganden.

2 Motivation und Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Synthese von Azolypyridinliganden zur Heterogenisierung von Übergangsmetallkomplexen. Im Arbeitskreis Thiel wird bereits seit einigen Jahren mit Pyrazolyl- und Triazolypyridinen als Ligandensystemen gearbeitet. Das Ligandensystem wurde während dieser Zeit auch bereits auf vielfältige Weise funktionalisiert. An Pyrazolen ist die Einführung von funktionellen Gruppen an Position 4 (X) durch elektrophile aromatische Substitution leicht möglich, ebenso gelingt die Funktionalisierung mit Alkylgruppen an Position 5 (Y) durch eine Variation im Syntheseweg in sehr guten Ausbeuten. Eine Übersicht der bisher im Arbeitskreis hergestellten Liganden ist in Abbildung 2.1 gegeben.^[33, 47, 49, 51–53]



X: H, Br, Cl, NO₂, SO₃H

Y: H, Alkyl, CF₃

Z: H, Alkyl, Aryl, CH₂-COOR

Abbildung 2.1: Übersicht über im Arbeitskreis synthetisierte Pyrazolypyridine.

Die Synthese der Pyrazolypyridine kann entweder durch die Reaktion eines Pyridylaminopropenons, eines Pyridylalkinons oder eines Pyridyl-1,3-diketons mit Hydrazin-Monohydrat erfolgen. Wird der Weg über das Aminopropenon als Zwischenstufe gewählt, ist nur die Funktionalisierung an 4-Position (X) bzw. am Stickstoffatom des Pyrazolrings (Z) möglich. Als Substituenten an Position 4 können Halogene, Nitro- oder Sulfonatgruppen eingeführt werden, indem das unfunktionalisierte Pyrazolypyridin mit den Halogenen, Salpetersäure oder Schwefelsäure umgesetzt wird. Der Austausch des Protons am Pyrazolstickstoffatom erfolgt im ersten Schritt durch Deprotonierung mit Methyllithium, Natriumhydrid oder Natriumethanolat und der Umsetzung mit dem entsprechenden Alkyl- bzw. Arylhalogenid im zweiten Schritt. Substitutionen an Position 5 (Y) des Pyrazolrings sind bisher nur in Form von Alkyl-/Arylgruppen oder dem Trifluormethylrest möglich, indem der alternative Syntheseweg über Pyridyldiketone gewählt wird.

In dieser Arbeit sollten Pyrazolypyridine synthetisiert werden, die an Position 5 des Pyrazolrings eine Esterfunktionalität tragen. Diese Position wurde gewählt, um keine sterische Hinderung in der Nähe des katalytisch aktiven Zentrums zu provozieren. Würde die Funktionalisierung am Stickstoffatom des Pyrazolrings durchgeführt werden, könnte die direkte räumliche Nähe zum Metallzentrum auch die Komplexbildung an Übergangsmetalle erschweren bzw. die Stabilität der erhaltenen Komplexe beeinträchtigen. Der Abstand der Estergruppe vom Pyrazolring sollte zusätzlich variiert werden. Durch die Einführung dieser Gruppe wird die Heterogenisierung auf einem anorganischen Trägermaterial möglich. Neben den Pyrazolypyridinen sollten auch Triazolypyridine synthetisiert werden, die eine einfache Anbindung auf ein Trägermaterial ermöglichen. In Abbildung 2.2 sind die in dieser Arbeit zu synthetisierenden Liganden dargestellt. Nach der erfolgreichen Ligandsynthese sollte die Verankerung der Liganden

auf Siliziumdioxid durchgeführt werden.

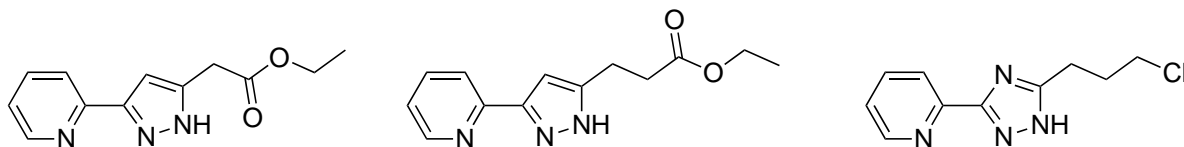


Abbildung 2.2: Funktionalisierte Azolypyridine.

Die besonders gute Eignung der Pyrazolypyridine als Liganden für Übergangsmetallkomplexe wurde bereits in der Einleitung diskutiert. In dieser Arbeit sollten Komplexe mit Ruthenium und Palladium als Metallzentrum synthetisiert und ausführlich charakterisiert werden. Die katalytischen Eigenschaften der Palladiumkomplexe sollten in der Suzuki-Kupplung, die der Rutheniumkomplexe in der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Ameisensäure und der Transferhydrierung von Acetophenon geprüft werden.

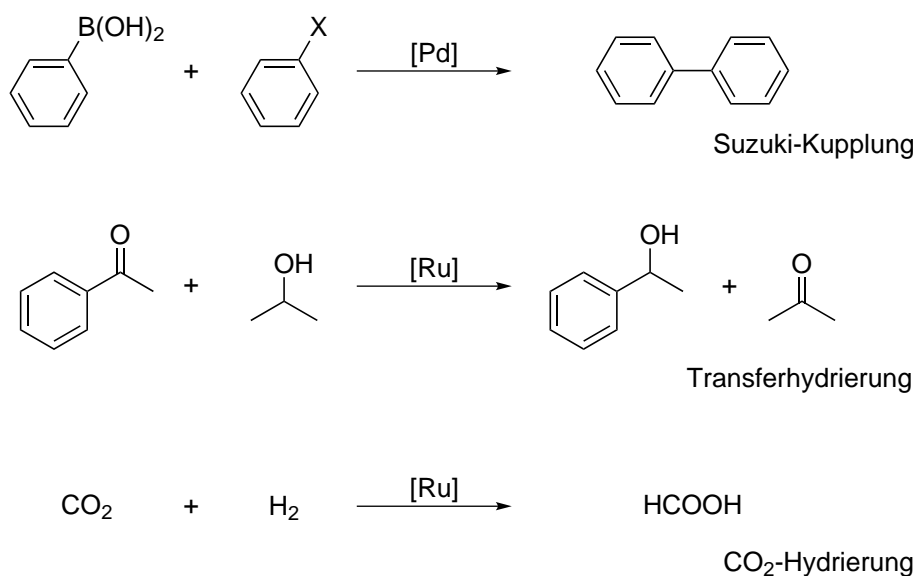


Abbildung 2.3: Testreaktionen für die katalytischen Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Pyrazolypyridinliganden

Die für diese Arbeit synthetisierten Liganden besitzen als Grundgerüst entweder 2-(Pyrazol-5-yl)- oder 2-(Triazol-5-yl)pyridin. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind diese Liganden durch ihre Zweizähligkeit besonders geeignet, stabile Komplexe zu bilden. In dieser Arbeit sollten Substituenten an 5-Position des Pyrazol- bzw. Triazolringes eingeführt werden, die die Heterogenisierung der Liganden und damit auch der daraus hergestellten Komplexe ermöglichen. Neben der Substitution an 5-Position wurde auch ein Ligand synthetisiert, der an N₁ des Pyrazolringes substituiert ist, um Vergleiche bzgl. der Komplexstabilität und Reaktivität durchführen zu können.

3.1.1 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-1-yl)essigsäure (2)

3.1.1.1 Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (1)

Der erste synthetisierte Ligand war das bereits durch Thiel *et al.* literaturbekannte, am Stickstoff des Pyrazolringes substituierte Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (**1**).^[51] Das unfunctionalisierte 2-(1H-Pyrazol-3-yl)pyridin wird für die Synthese von **1** durch Natriumethanolat deprotoniert und mit Bromessigsäureethylester versetzt (Abbildung 3.1). Nach Aufreinigung des Rohproduktes durch Extraktion und anschließender Umkristallisation kann **1** in Form farbloser Nadeln in einer Ausbeute von 41 % erhalten werden.

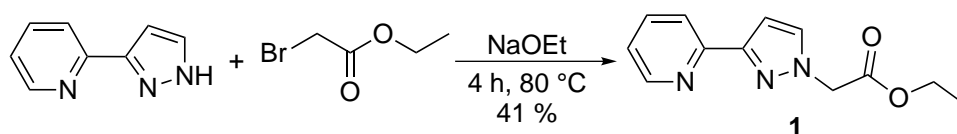


Abbildung 3.1: Synthese von Ligand **1**.

Die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale des Liganden **1** liegen im typischen Bereich für Pyrazolylpyridine und sind vergleichbar mit den literaturbekannten Werten.^[51] Auch die Signale für die Esterfunktion sind im erwarteten Bereich.

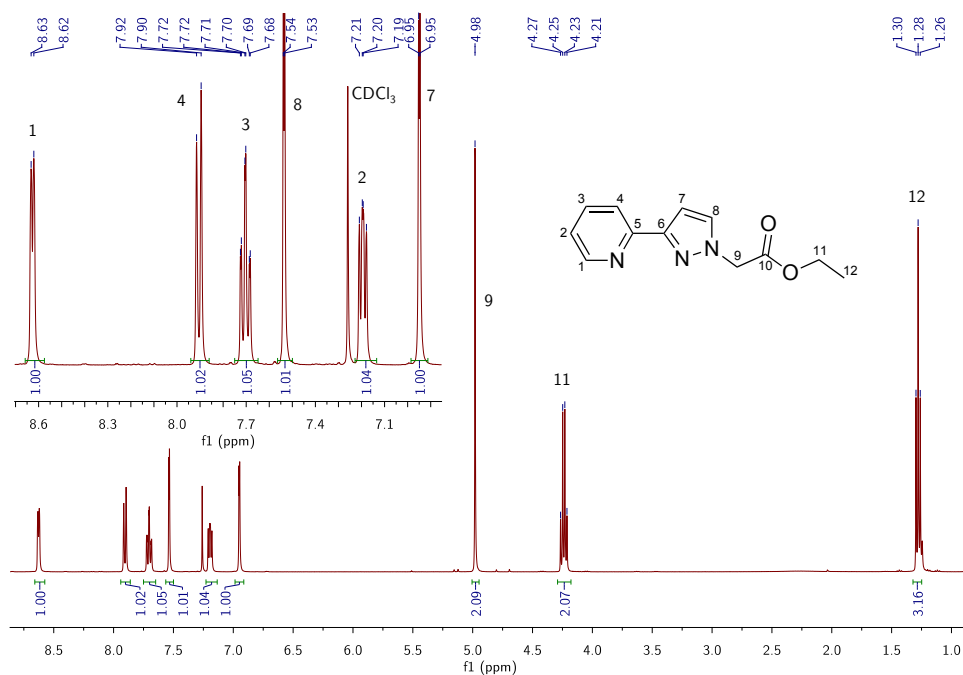


Abbildung 3.2: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **1**.

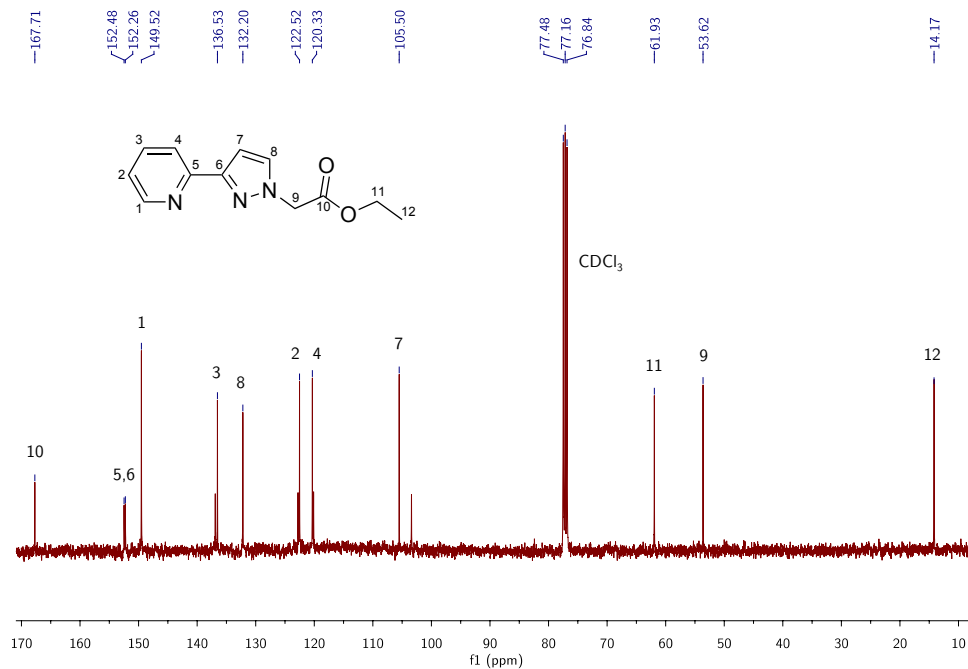
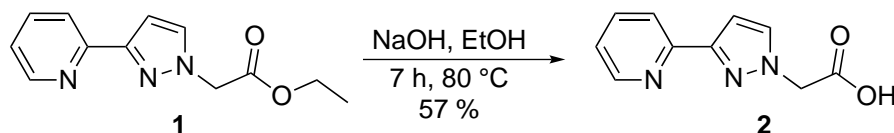


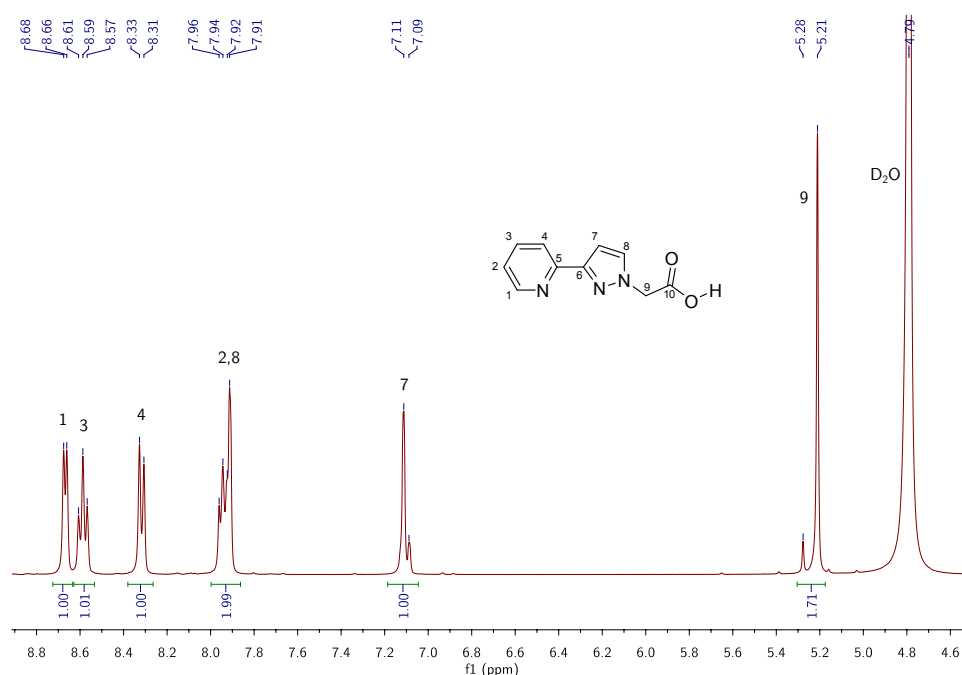
Abbildung 3.3: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **1**.

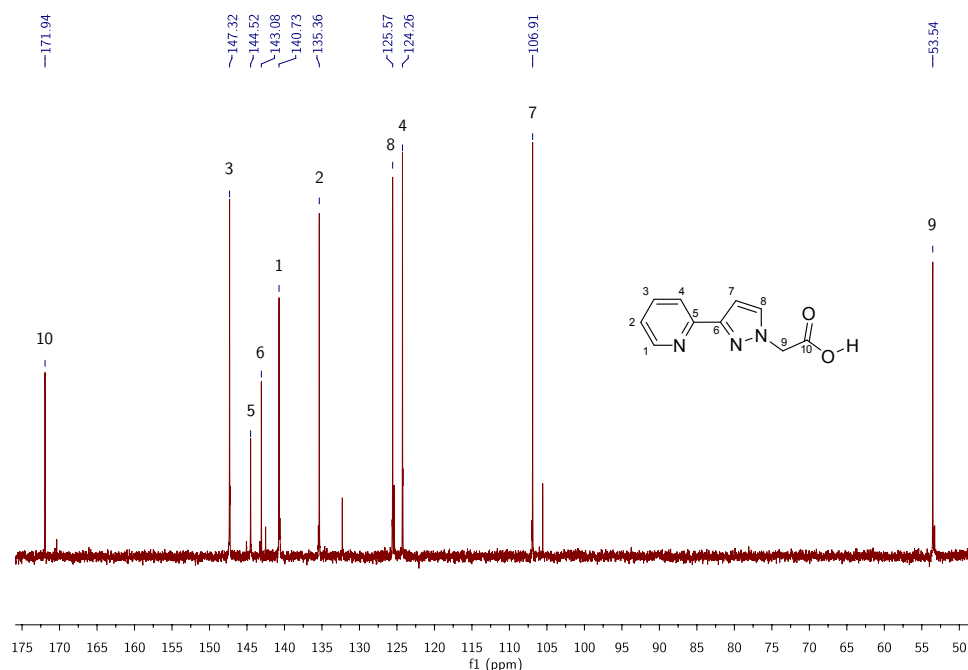
3.1.1.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-1-yl)essigsäure (**2**)

Die Hydrolyse des Esters **1** zur Carbonsäure **2** wird nach allgemein gültiger Vorschrift,^[54] wie in Abbildung 3.4 dargestellt, durch Refluxieren in einer ethanolischen NaOH-Lösung durchgeführt. Nach Extraktion mit verdünnter Salzsäure und Methanol kann 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-1-yl)essigsäure (**2**) als farbloser Feststoff in 57 %iger Ausbeute erhalten werden.

Abbildung 3.4: Synthese von Ligand **2**.

Die Protonensignale sind im Verhältnis zum Ester **1** alle tieffeldverschoben, was vor allem auf den Wechsel im Lösungsmittel zurückzuführen ist. Da die Säure nicht in CDCl_3 löslich war, musste auf D_2O als Lösungsmittel gewechselt werden. Die Signale für C_2 und C_8 überlagern sich teilweise, es ist jedoch zu erkennen, dass es sich um ein Singulett und ein Triplett handelt. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind leichte Verschiebungen der Signale aufgrund des unterschiedlichen Lösungsmittels zu beobachten.

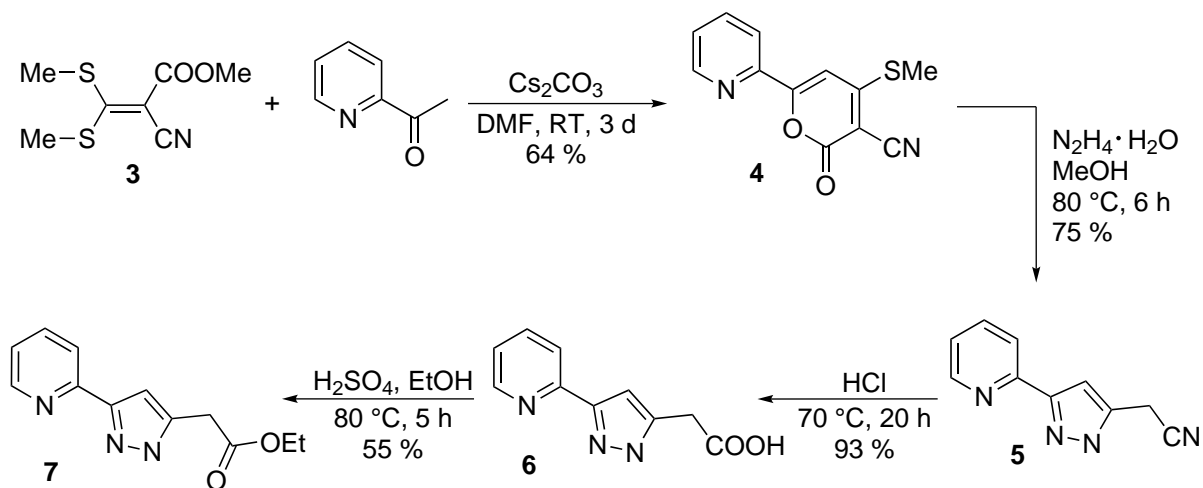
Abbildung 3.5: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **2**.

Abbildung 3.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **2**.

3.1.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (**7**)

Ein Hauptziel dieser Arbeit war die Synthese von säurefunktionalisierten Pyrazolypyridinen an Position 5 des Pyrazolringes. Die Säurefunktionalität sollte durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen an das Pyrazol angebunden werden, um nach der späteren Heterogenisierung an Kieselgel die Flexibilität des Liganden zu gewährleisten, damit die für Komplexe erforderliche räumliche Anordnung erhalten bleibt.

Als erster Vertreter dieser Ligandengruppe wurde 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)essigsäure (**6**) synthetisiert, dessen Carboxylfunktion nur durch eine CH_2 -Gruppe an das Pyrazol angebunden ist. Die Synthese von Ligand **6** wird in Anlehnung an bereits publizierte Syntheserouten von Tominaga *et al.*,^[55] Parmar *et al.*^[56] und Allegretti *et al.*^[57] durchgeführt. Die spätere Veresterung zu Ligand **7** folgt modifizierten Vorschriften zur Veresterung von Carbonsäuren.^[54, 58] Die vierstufige Syntheseroute ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Abbildung 3.7: Syntheseroute zu Ligand **7**.

Ausgehend von 2-Acetylpyridin wird zuerst durch Umsetzung mit 2,2-Bismethylmercapto-1-cyanacrylsäuremethylester^[59] ein Pyridin-2-ylpyranon erzeugt, das mit Hydrazin-Monohydrat zu einem cyanofunktionalisierten Pyrazolylpyridin reagiert. Die Synthese der Carbonsäure wird in HCl-Lösung durchgeführt, die anschließende Veresterung ist durch Schwefelsäure katalysiert. Die Gesamtausbeute über alle vier Stufen liegt bei 25 %.

3.1.2.1 4-(Methylthio)-6-(pyridin-2-yl)-2H-pyran-2-on-3-carbonitril (**4**)

Im ersten Reaktionsschritt wird durch basenkatalysierte Deprotonierung zuerst ein Pyridinylenolat erzeugt, das durch elektrophilen Angriff am Alkenkohlenstoff und gleichzeitige Eliminierung einer MeS⁻-Gruppe über eine Michael-Addition die neue C-C-Bindung knüpft. Der Pyranonring schließt sich durch die Eliminierung von Methanol.

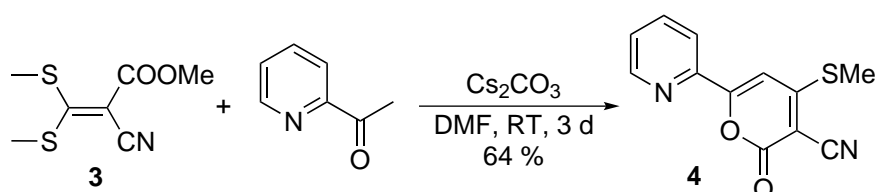
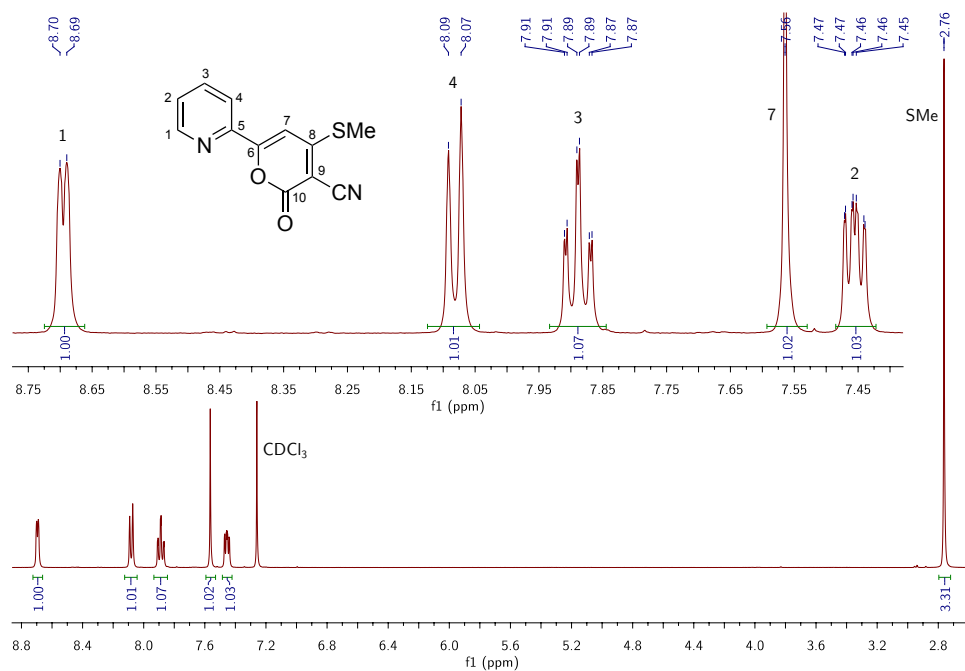


Abbildung 3.8: Synthese von Ligand **4**.

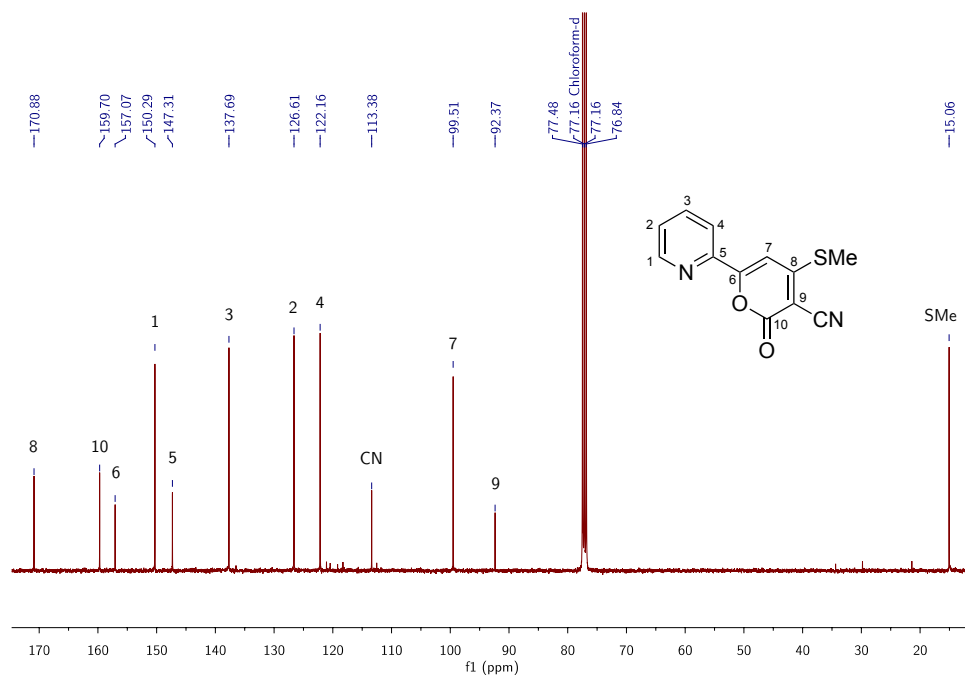
Tominaga *et al.*^[55] beschreiben die Synthese verschieden substituierter Pyranone, unter anderem mit 3-Acetylpyridin und 2-Acetylchinolin als Edukte. Die Reaktion findet in DMF in Anwesenheit von gepulvertem Kaliumhydroxid als Katalysator bei Raumtemperatur in 6 h statt und liefert nach Umkristallisation Ausbeuten zwischen 35 und 58 %.

Der Einsatz von KOH als Katalysator führte jedoch bei der Synthese mit 2-Acetylpyridin nicht zum Erfolg. Es wurden deshalb verschiedene andere Basen getestet, die Unterschiede in der Basenstärke und der Härte der Gegenionen aufwiesen: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , KHCO_3 . Es zeigte sich, dass der Einsatz von Cs_2CO_3 zu den besten Ausbeuten (64 %) führte. Die Experimente mit Li_2CO_3 , Na_2CO_3 und KHCO_3 ergaben in der anschließenden NMR-Analytik nur die Edukte, die Versuche mit K_2CO_3 und KOH lieferten Spuren des Produktes, die jedoch sehr stark verunreinigt waren. Außerdem hat sich gezeigt, dass die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden muss, da eine Erhöhung der Temperatur zur Bildung von Nebenprodukten führt, die auch durch die Extraktion mit Eiswasser / Diethylether nicht entfernt werden können. Aus dem gleichen Grund ist es notwendig, die Aufarbeitung mit Eiswasser vorzunehmen und dies langsam zur Reaktionslösung zu geben, da sonst die Lösungswärme der Base im Wasser ausreicht, um das Produkt durch Nebenreaktionen zu verunreinigen.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** (Abbildung 3.9) sind die Signale für den an 5-Position substituierten Pyridinring zu erkennen. Sie liegen zwischen 8.70 und 7.45 ppm und weisen die typischen Aufspaltungsmuster auf. Bei 7.57 ppm ist das Singulett für H_7 , das Proton am Pyranonring zu finden. Das Singulett für die Methylprotonen liegt bei 2.76 ppm.

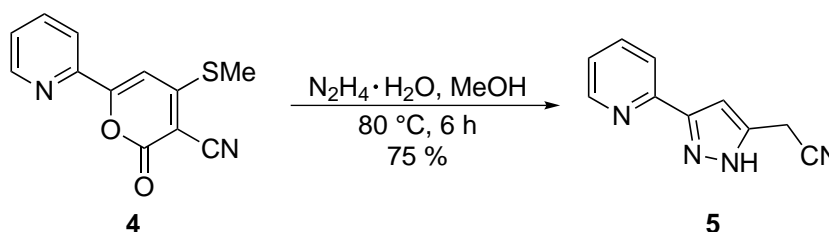
Abbildung 3.9: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **4**.

Das ¹³C-NMR-Spektrum in Abbildung 3.10 zeigt die Signale für die sekundären C-Atome des Pyridinringes im typischen Bereich zwischen 122 und 150 ppm. Die quartären C-Atome C₅ und C₆ liegen bei 147 bzw. 157 ppm, C₆ bei tieferem Feld, da die Entschirmung durch das benachbarte Sauerstoffatom stärker ist als durch das Stickstoffatom. Durch die noch stärkere Entschirmung sind die Signale für das Carbonylkohlenstoffatom C₈ sowie für C₁₀ tieffeldverschoben bei 159 und 170 ppm zu finden. Die weiteren Signale des Pyranonringes liegen zwischen 92 und 113 ppm, das Signal der Methylgruppe bei 15 ppm.

Abbildung 3.10: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **4**.

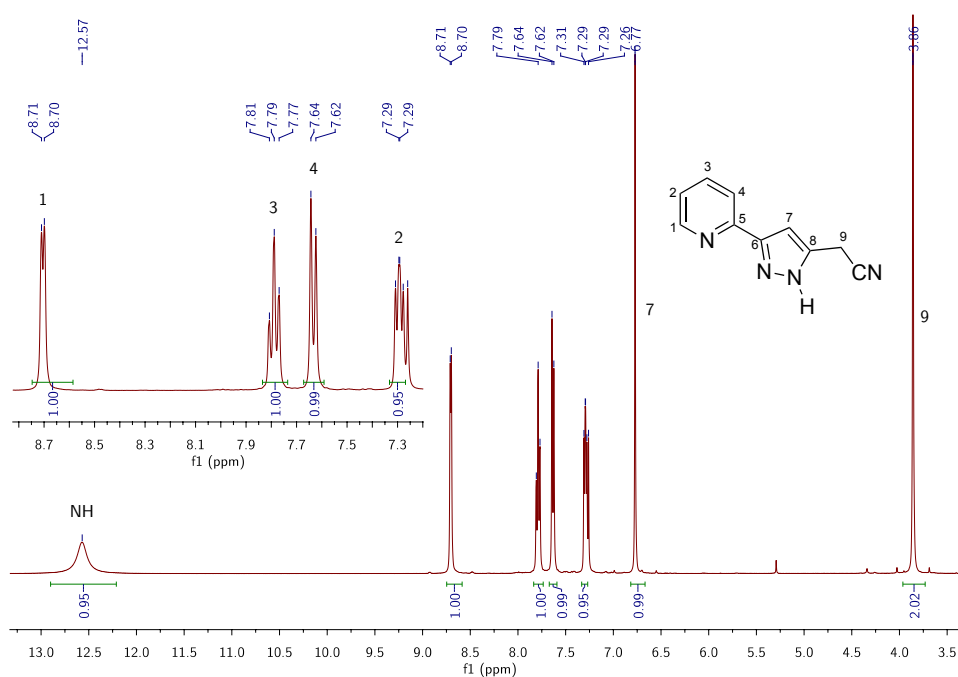
3.1.2.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)acetonitril (**5**)

Die weitere Umsetzung des Pyranons **4** mit Hydrazin-Monohydrat in Methanol führt zu Ligand **5**. Parmar *et al.*^[56] berichteten bereits über diesen Reaktionsweg, allerdings mit Benzolderivaten an Stelle des Pyridinrestes. Für diese Substanzen konnten Ausbeuten zwischen 50 und 60 % erreicht werden, die Synthese mit 4-(Methylthio)-6-(pyridin-2-yl)-2*H*-pyran-2-on-3-carbonitril (**4**) verlief mit Ausbeuten bis 75 %.

Abbildung 3.11: Synthese von Ligand **5**.

Der Pyrazolring entsteht durch einen elektrophilen Angriff des Hydrazins am C₆-Kohlenstoffatom des Pyranons im ersten Schritt, anschließender Decarboxylierung und im letzten Schritt dem intramolekularem Ringschluss am C₄-Kohlenstoff mit gleichzeitiger Eliminierung von Methanthiol.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum des Produktes **5** (Abbildung 3.12) mit denen des Eduktes **4** fällt auf, dass die Pyridinprotonen im gleichen Bereich liegen, dass allerdings H₂ und H₄ hochfeldverschoben sind. Gut zu erkennen ist auch das breite Singulett für das Proton am Stickstoffatom des Pyrazolrings. Die Verbreiterung kommt durch die Tautomerie des Pyrazols zustande, die schnell ist im Verhältnis zur NMR-Zeitskala und daher nur durch Tieftemperaturmessungen aufgelöst werden könnte.

Abbildung 3.12: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **5**.

Die chemischen Verschiebungen des ^{13}C -NMR-Spektrums in Abbildung 3.13 zeigen keine große Veränderungen zwischen Edukt **4** und Produkt **5** im Bereich der Pyridin-Kohlenstoffatome, das C_6 -Kohlenstoffatom, an dem das Sauerstoffatom von Edukt **4** durch ein Stickstoffatom ersetzt wurde, zeigt hingegen eine deutliche Hochfeldverschiebung um 13.7 ppm durch die stärkere Abschirmung. Und auch das C_9 -Kohlenstoffatom, das nicht mehr sp^2 - sondern sp^3 -hybridisiert ist, ist jetzt bei 17.9 ppm zu finden.

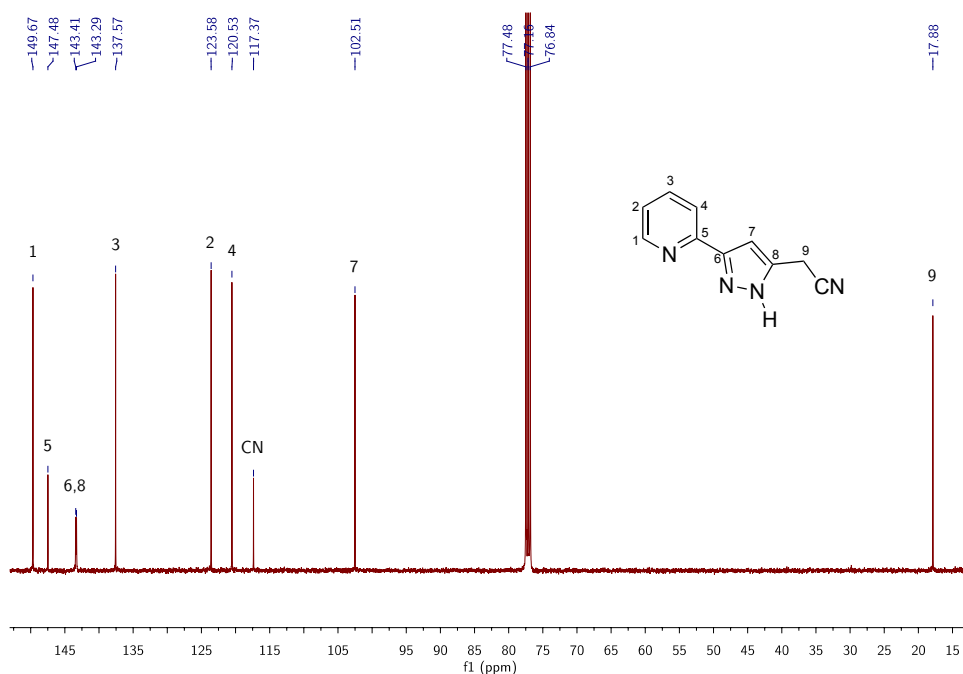


Abbildung 3.13: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **5**.

3.1.2.3 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)essigsäure (**6**)

In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten zu finden, Nitrile durch Hydrolyse in Carbonsäuren zu überführen. Diese lassen sich in drei Kategorien einteilen: die enzymatisch katalysierten Reaktionen,^[60–65] die basenkatalysierten Reaktionen^[66–76] und die säurekatalysierten Reaktionen^[57, 77–80] (Abbildung 3.14).

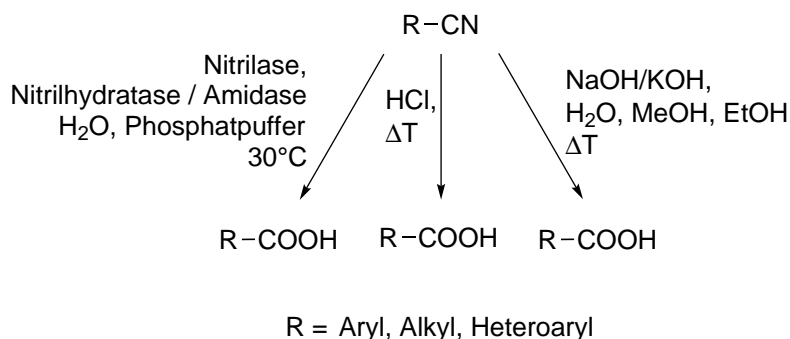


Abbildung 3.14: Reaktionswege von Nitrilen zu Carbonsäuren.

Enzymatisch kann die Hydrolyse von Nitrilen zu Carbonsäuren entweder auf direktem Weg durch Nitrilasen katalysiert werden, oder andererseits durch die primäre Reaktion des Nitrils zum Amid mit

anschließender Umsetzung zur Carbonsäure. Dieser zweite Weg wird durch Nitrilhydratasen im ersten Schritt und Amidasen im zweiten Schritt katalysiert.

Die Synthese über den basenkatalysierten Weg wird mit NaOH oder KOH als Base in alkoholischer oder wässriger Lösung für mehrere Stunden unter Rückfluss durchgeführt. Danach wird die Reaktionslösung mit HCl neutralisiert und das Produkt entweder durch Extraktion oder durch Filtration und anschließendes Waschen gewonnen.

Für die Synthese von Ligand **6** wurde zunächst diese Variante getestet. Hierzu wurde das Nitril **5** in Ethanol gelöst, mit Kalilauge versetzt und refluxiert. Nach der Neutralisation wurde durch Extraktion mit Dichlormethan versucht, das Produkt zu erhalten, es konnten jedoch NMR-spektroskopisch nur Nebenprodukte und Edukt nachgewiesen werden.

Der zweite mögliche Reaktionsverlauf wurde in der Literatur meist durch HCl katalysiert beschrieben. Die Reaktionslösung wird hierbei ebenfalls für mehrere Stunden unter Rückfluss gehalten und das Produkt wird im Anschluss durch Extraktion erhalten. Allegretti *et al.*^[57] beschreiben die Reaktionsfolge, mit der auch Ligand **6** mit einer Ausbeute von 93 % hergestellt werden konnte (vgl. Abbildung 3.15). Das Nitril wurde in 32 %iger Salzsäure suspendiert und bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von gepulverter Aktivkohle und Celite wurde die Reaktionsmischung abfiltriert, mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 2-3 eingestellt und das Produkt abfiltriert.

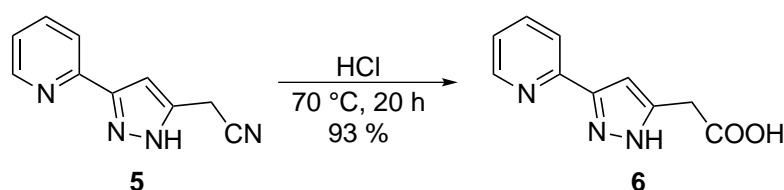


Abbildung 3.15: Synthese von Ligand **6**.

Die NMR-Spektren von Edukt und Produkt unterscheiden sich nur geringfügig, daher wird hier auf eine Abbildung verzichtet. Lediglich im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Signal des C₉-Kohlenstoffatoms durch die Carboxylgruppe von 17.9 ppm im Edukt auf jetzt 32.0 ppm tieffeldverschoben, und der Peak der CN-Gruppe bei 117.4 ppm wurde durch das Signal der COOH-Gruppe bei 171.0 ppm ersetzt.

3.1.2.4 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (**7**)

Standardmethoden zur Veresterung von Carbonsäuren sind zum einen die wasserfreie Veresterung mit katalytischen Mengen an Schwefelsäure (0.2 mol%) unter Rückfluss im entsprechenden Alkohol und zum anderen die azeotrope Veresterung mit großem Überschuss an katalysierender Säure (H₂SO₄, Toluolsulfonsäure, saurer Ionenaustauscher) im organischen Lösungsmittel (z.B. CHCl₃) unter Rückfluss am Wasserabscheider.^[54, 58]

Für die Synthese des gewünschten Esters **7** wurden mehrere Reaktionswege getestet. Die Reaktionsführungen mit äquimolaren Mengen von Carbonsäure und Schwefelsäure, HCl als katalysierende Säure sowie der Einsatz von *para*-Toluolsulfonsäure waren nicht erfolgreich. Erst die Synthese mit vierfachem Überschuss an H₂SO₄ unter Rückfluss in Ethanol führte zum gewünschten Produkt (Abbildung 3.16).

Die Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen neutralisiert und das Produkt mit Ethylacetat in einer Ausbeute von 55 % extrahiert.

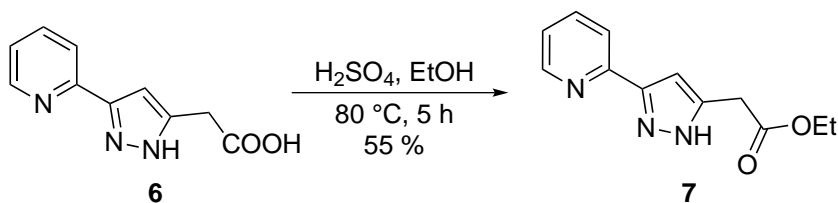


Abbildung 3.16: Synthese von Ligand **7**.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **7** (Abbildung 3.17) spaltet das Signal für das NH-Proton in ein breites Dublett auf. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf die Tautomerie des Pyrazols zurückzuführen. Die weiteren Signale finden sich bei fast identischen chemischen Verschiebungen wie in der Carbonsäure **6**. Aufgrund des Wechsels des deuterierten Lösungsmittels von Chloroform zu DMSO fallen die Signale für C_3 und C_4 zusammen. Zusätzlich sind die Signale für den Esterrest, bei 4.10 ppm das Quartett für C_{11} und bei 1.19 ppm das Triplet für C_{12} , zu erkennen.

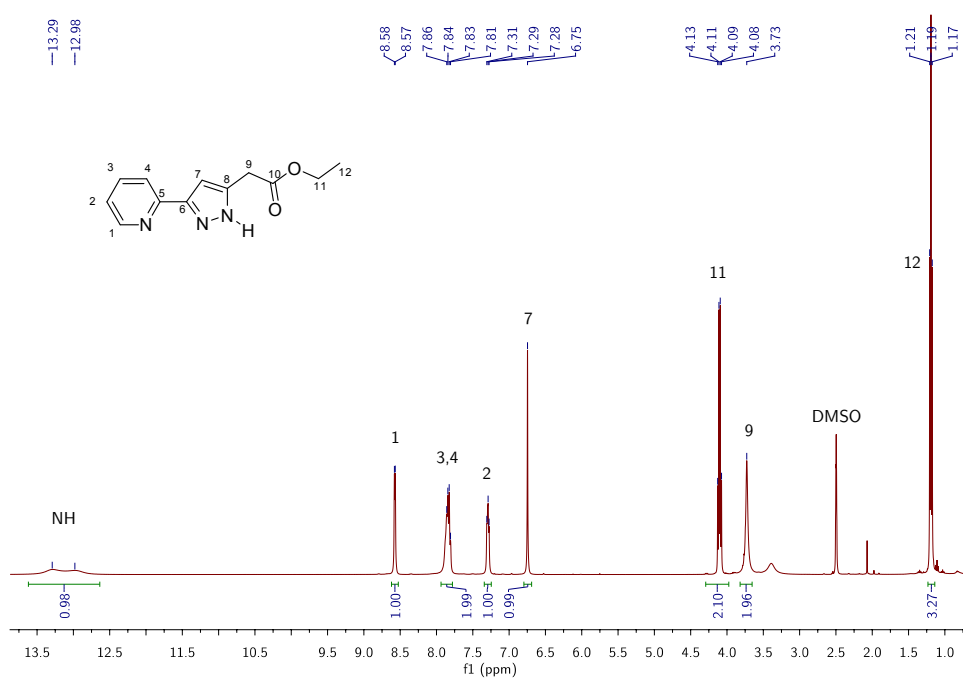


Abbildung 3.17: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **7**.

3.1.3 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)propansäureethylester (10)

Die Synthese des zweiten Liganden der carbonsäurefunktionalisierten Pyrazolylpyridine, 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)propansäure (**9**), war sehr komplex, da Vorschriften aus der Literatur, die zu ähnlichen Ligandsystemen führten, hier nicht erfolgreich waren.^[81] Die Veresterung wurde nach einer ähnlichen Vorschrift wie bei Ligand **7** durchgeführt. Das Syntheschema ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

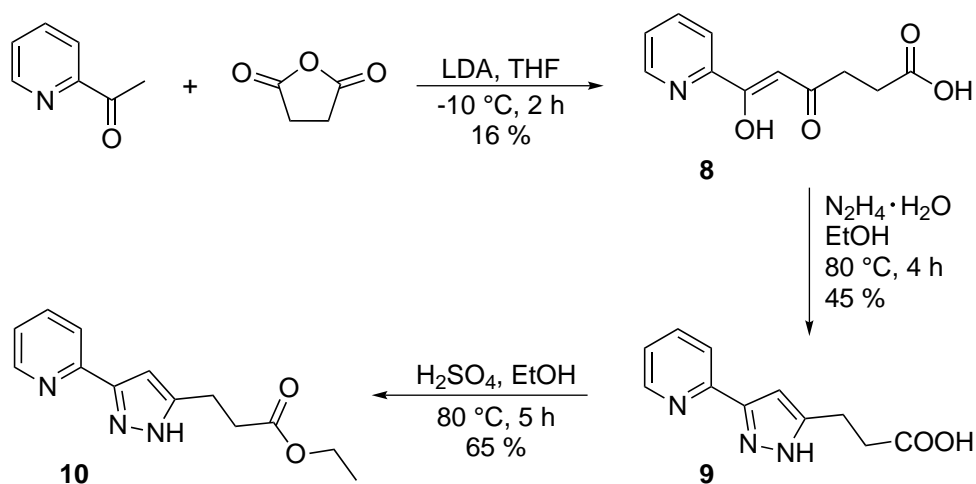


Abbildung 3.18: Syntheseroute zu Ligand **10**.

3.1.3.1 4,6-Dioxo-6-(pyridin-2-yl)hexansäure (**8**)

Murray *et al.*^[81] beschrieben 1990 die Synthese von Aryl-1,3-dioxocarbonsäuren. Da ein literaturbekannter Syntheseweg von Pyrazolylpyridinen^[49] über die entsprechenden Pyridyldiketone führt, wurde 4,6-Dioxo-6-(pyridin-2-yl)hexansäure (**8**) als Vorstufe zum gewünschten Liganden gewählt.

Die von Murray *et al.* vorgestellte Synthese der Diketone geht von Methylketonen wie 4-Chlorphenylmethylketon, Thienylmethylketon oder *N*-Methylpyrrolmethylketon als Edukt aus. Durch Deprotonierung mittels frisch synthetisiertem Lithiumdiisopropylamid in THF und anschließender Reaktion mit einem Carbonsäureanhydrid im Verhältnis 1 : 0.4 entsteht in einer Claisen-Kondensation das entsprechende Diketon. Verwendete Anhydride sind Bernsteinsäureanhydrid, Malonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder auch Phthalsäureanhydrid. Zur Aufarbeitung wird Salzsäure zugegeben um das entstandene Produkt zu protonieren und so mit Diethylether extrahieren zu können. Danach wird die Etherphase mit Natronlauge extrahiert um Produkt und Edukt zu trennen, die wässrige Phase wieder mit HCl angesäuert und das Produkt durch Extraktion mit Diethylether in 50 - 90 % Ausbeute erhalten.

Es wurde versucht, das gewünschte Produkt **8** aus 2-Acetylpyridin und Bernsteinsäureanhydrid, allerdings mit äquimolaren Mengen an Anhydrid und Methylketon, nach oben genannter Methode herzustellen. Es konnte auf diese Weise jedoch kein Produkt erhalten werden. Auch der Wechsel des Lösungsmittels zu Dichlormethan sowie zu Ethylacetat als Extraktionsmittel führte nicht zum Erfolg. Als weitere Variationsmöglichkeit wurde die Deprotonierung des Ketons mit Natriummethanolat oder die Verwendung von Diethylsuccinat (**11**) an Stelle des Anhydrides getestet. Dies führte auch nicht zum gewünschten Produkt.

Erst durch eine Veränderung in der Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte das gewünschte Produkt erhalten werden. Das Versetzen der Reaktionslösung mit Salzsäure führte dazu, dass das gewünschte Produkt nicht nur bis zur Carbonsäure protoniert wurde, sondern dass auch das Pyridin protoniert wurde. Verbindung **8** lag so als Kation vor und verblieb in der wässrigen Phase, obwohl der pH Wert nur schwach sauer auf 4 eingestellt wurde.

Für die Gewinnung des Produktes wurde die Lösung zuerst mit NaOH auf pH 8 eingestellt und das Produkt so in die wässrige Phase überführt. Noch vorhandene Edukte wurden mit Ethylacetat entfernt, die wässrige Phase mit Essigsäure auf einen pH zwischen 4 und 5 gebracht und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Mit dieser Methode konnten Ausbeuten bis zu 16 % erreicht werden (vgl. Abbildung 3.19).

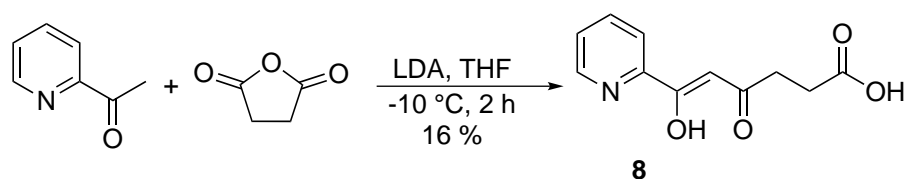


Abbildung 3.19: Synthese von Ligand **8**.

Zur Erhöhung der Ausbeute wurden verschiedene Varianten der Reaktion getestet. Weder Veränderungen in Reaktionszeit, Reaktionstemperatur oder Aufarbeitung führten zu Verbesserungen. Die Zeit zwischen der *in situ*-Generierung des LDA und der Zugabe des 2-Acetylpyridins wurde von 10 min bis zu 2.5 h, die Zeit vor der Zugabe des Anhydrides wurde zwischen 1 h und 2.5 h variiert. Die Reaktion wurde zwischen -78 °C und 0 °C durchgeführt. Als Base in der Aufarbeitung wurde NaOH im 2 molaren bis zum 20 molaren Überschuss oder auch Natriumhydrogencarbonat verwendet.

Auch die Methode nach Alves *et al.*^[82] führte nicht zum gewünschten Produkt. Hierbei wurde die Deprotonierung des 2-Acetylpyridins mit Natriumhydrid in siedendem THF durchgeführt. Als Reaktanden wurden sowohl Bernsteinsäureanhydrid als auch Diethylsuccinat (**11**) getestet (Abbildung 3.20). Die Aufarbeitung wurde mit Essigsäure und Diethylether bzw. Dichlormethan durchgeführt. NMR-spektroskopisch konnten hier jedoch nur die Edukte nachgewiesen werden.

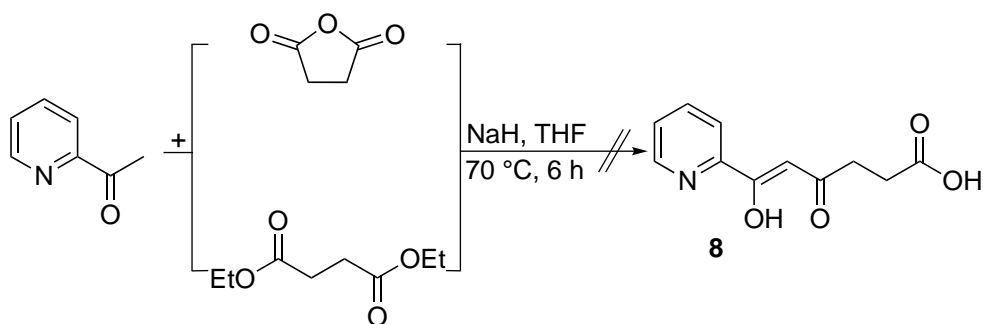


Abbildung 3.20: Alternative Syntheserouten zu Ligand **8** nach Alves *et al.*.

Eine weitere getestete Syntheseroute, die nicht zu dem gewünschten Produkt führte, war die Umsetzung des aus LDA und 2-Acetylpyridin gebildeten Enolates mit Chlortrimethylsilan in Anlehnung an die Vorschrift von House *et al.*^[83] und anschließender Umsetzung mit Ethylsuccinylchlorid (**12**) in Dichlormethan nach Murai *et al.*^[84]

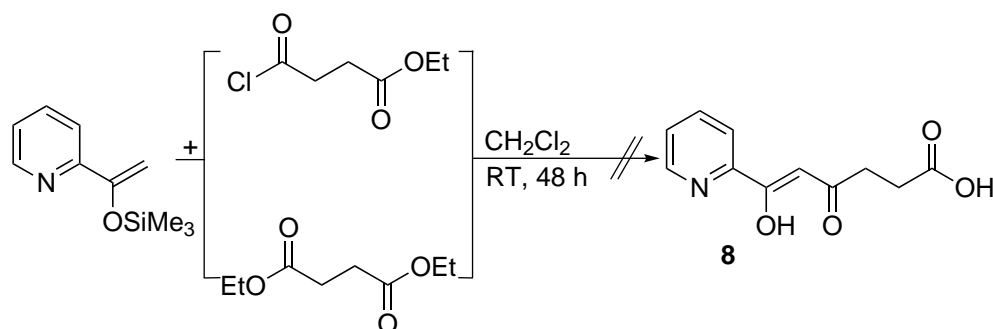


Abbildung 3.21: Alternative Syntheserouten zu Ligand **8** nach House *et al.* / Murai *et al.*

Die nach der modifizierten Aufarbeitung hergestellte 4,6-Dioxo-6-(pyridin-2-yl)hexansäure (**8**) konnte durch Kristallisation aus Dichlormethan in Form von orangefarbenen Kristallen erhalten werden. Die gefundene Struktur ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Der in der Raumgruppe C2/c kristallisierte Ligand liegt im Festkörper in der Enolform an C₆ vor. Die Bindungslängen von 1.331 Å zwischen C₆ und O₁ sowie von 1.238 Å zwischen C₈ und O₂ zeigen einen deutlich stärkeren C-O-Doppelbindungsanteil an C₈. Auch die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen von 1.354 Å zwischen C₆ und C₇ bzw. von 1.444 Å zwischen C₇ und C₈ belegen dies. Die Abstände der Wasserstoffatome an O₁ und O₄ sind mit 0.895 Å bzw. 0.893 Å praktisch identisch.

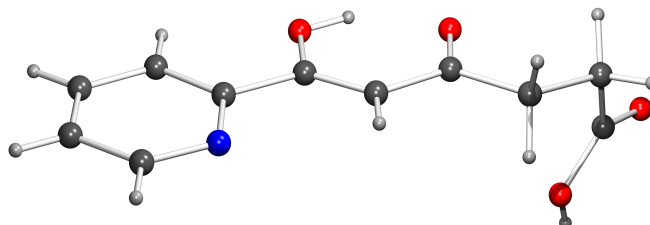
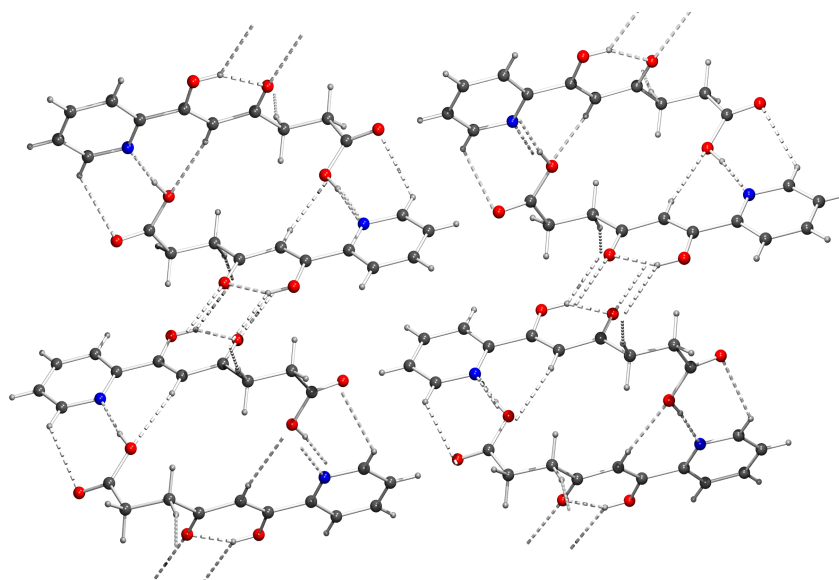
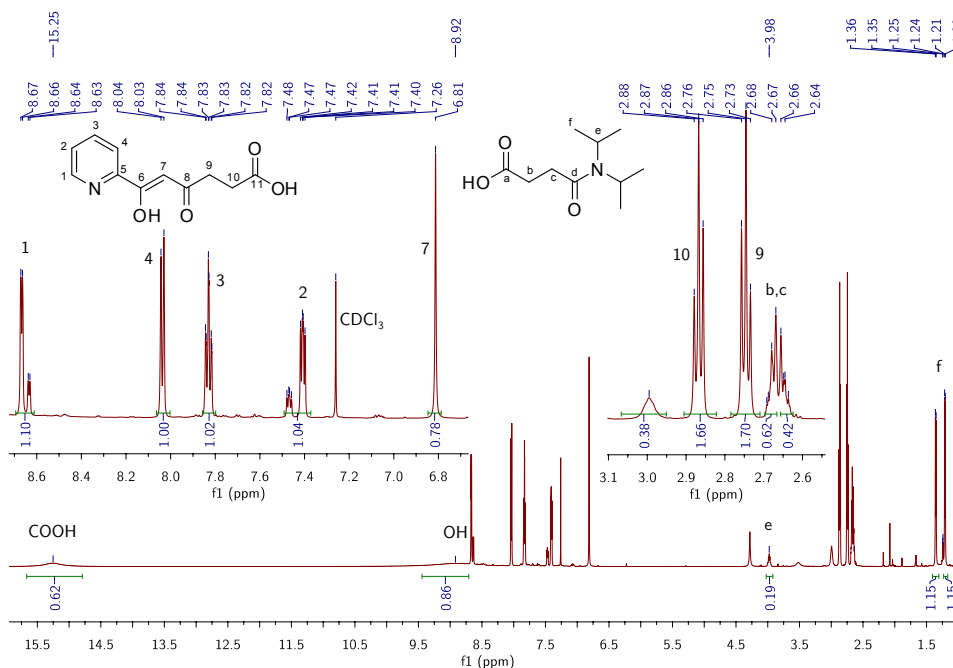


Abbildung 3.22: Kristallstruktur von Ligand **8**.

Bei der Ansicht von mehreren Molekülen wird die dreidimensionale Struktur im Kristallgitter durch Wasserstoffbrücken deutlich. Je zwei Moleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs und dem Proton der Carboxylfunktion sowie zwischen dem aciden Proton an C₁ und dem zweiten Sauerstoff der Carboxylgruppe aus. Zusätzlich ist noch eine schwache Wechselwirkung zwischen H₇ und der Carboxylgruppe zu beobachten. Jede dieser Einheiten aus 2 Molekülen ist mit der nächsten Einheit über Brückenbildungen zwischen den Keto- bzw. Enolfunktionen verknüpft.

Abbildung 3.23: Wasserstoffbrückenbindungen von Ligand **8**.

NMR-spektroskopisch kann neben dem eigentlichen Produkt auch noch ein Nebenprodukt, 4-(Diisopropylamino)-4-oxobutansäure, im Verhältnis von ca. 1/5 : 1 nachgewiesen werden. Dies entsteht, wenn noch nicht abreagiertes LDA mit Bernsteinsäureanhydrid reagiert. Die Bildung dieses Nebenproduktes konnte auch durch längere Reaktionszeiten des LDA mit 2-Acetylpyridin nicht verhindert werden. Eine Möglichkeit der Vermeidung dieses Nebenproduktes ist die Synthese des Enolates in Pentan und anschließendes Waschen des Produktes, um noch vorhandenes Lithiumdiisopropylamid zu entfernen. Diese Versuchsführung führt jedoch zu noch geringeren Ausbeuten von ca. 7 %. In der weiteren Synthesefolge stört das Nebenprodukt nicht und ist im Folgeprodukt nicht mehr nachzuweisen. Die NMR-Spektren sind in Abbildung 3.24 und 3.25 dargestellt.

Abbildung 3.24: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **8**.

Die Werte für die Signale des Pyridinringes sind im erwarteten Bereich. Die Signale für H₁ und H₂ sind aufgrund der in der Kristallstruktur bereits dargestellten Wasserstoffbrückenbindungen verdoppelt. In Lösung besitzen nicht alle Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch die Unterschiede in den Signalen der betroffenen bzw. benachbarten Protonen zu erklären sind. Auf dieses Phänomen geht auch die Aufspaltung der Signale für H₉ und H₁₀ zurück. Die zusätzlichen Signale können eindeutig dem entstandenen Nebenprodukt zugeordnet werden. Die Verhältnisse der Signale entsprechen immer 1/5 der tatsächlich im Nebenprodukt vorhandenen Protonen. Der kleinere Teil des aufgespaltenen Signals von H₉ überlagert teilweise mit dem Signal des Nebenproduktes für H_b und H_c.

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum findet sich die bereits für das ¹H-NMR-Spektrum erklärte Aufspaltung der Signale. Hier sind fast alle Signale davon betroffen. Die chemischen Verschiebungen liegen im erwarteten Bereich.

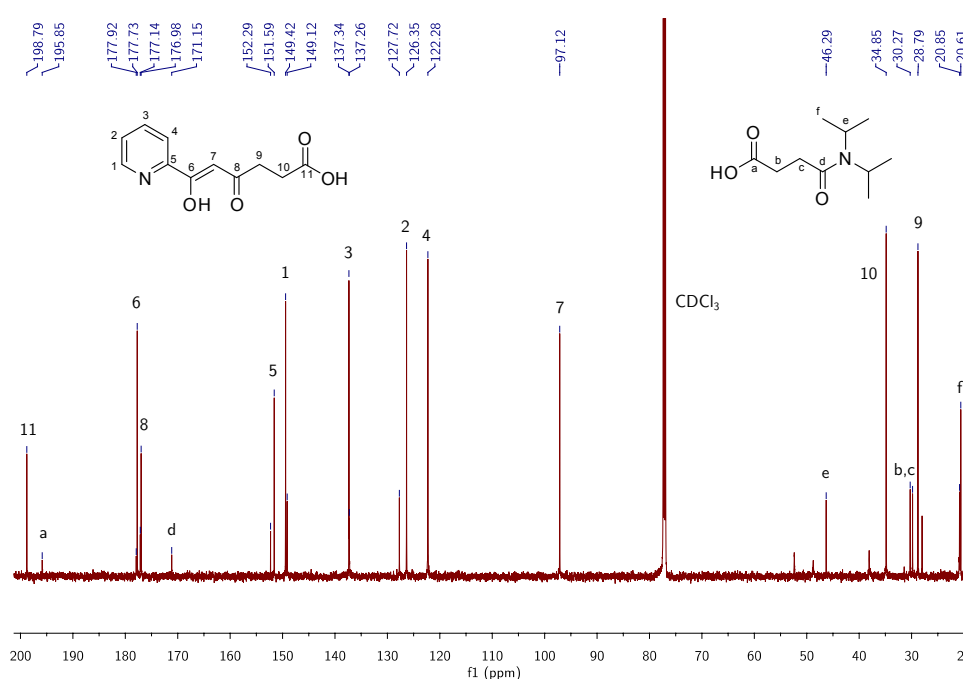


Abbildung 3.25: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **8**.

3.1.3.2 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)propansäure (**9**)

Die weitere Umsetzung des Diketons zum Pyrazolylpyridin verläuft nach literaturbekannter Vorschrift^[49] mit Hydrazin-Monohydrat unter Rückfluss in Ethanol. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand in wenig Ethanol heiß gelöst und mit Pentan versetzt. Das Produkt kann als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 45 % gewonnen werden (Abbildung 3.26).

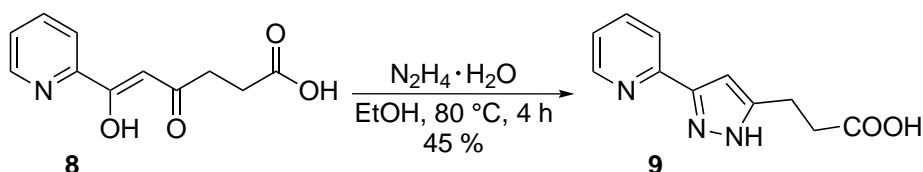


Abbildung 3.26: Synthese von Ligand **9**.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **9** ist das gleiche Aufspaltungsmuster und auch die gleiche Reihenfolge der Signale des Pyridinringes wie bei Ligand **8** zu sehen. Die chemischen Verschiebungen unterscheiden sich durch den Wechsel im Lösungsmittel um 0.04 - 0.17 ppm. Die Protonen am Pyrazolstickstoff bzw. an der Carboxylfunktion sind nicht eindeutig zu erkennen, jedoch ist zwischen 4.8 und 6.0 ppm im Spektrum ein sehr breites Signal zu sehen, das wahrscheinlich diesen Protonen zugeordnet werden kann.

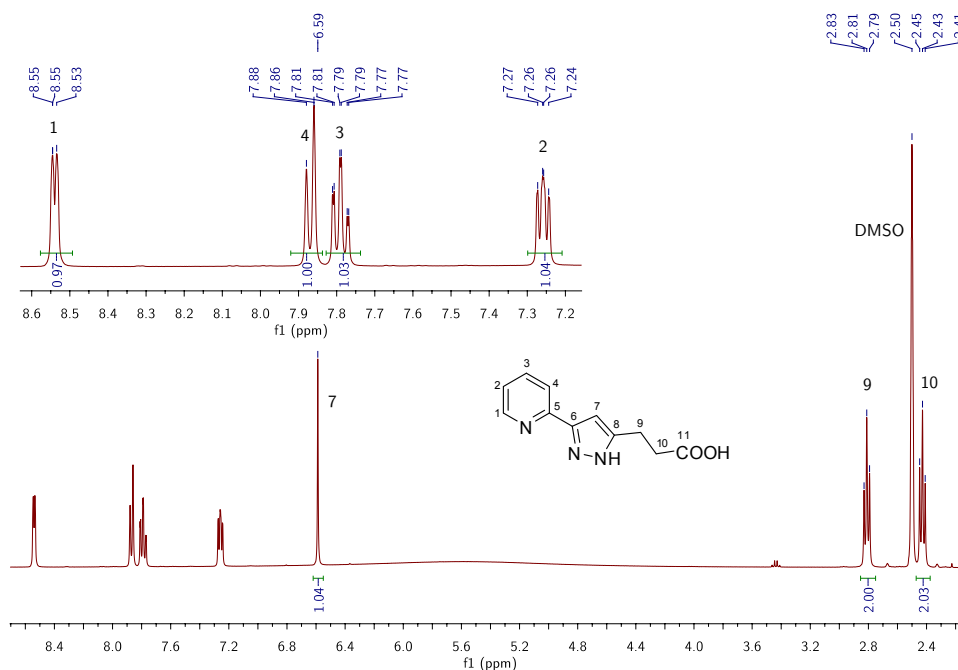


Abbildung 3.27: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **9**.

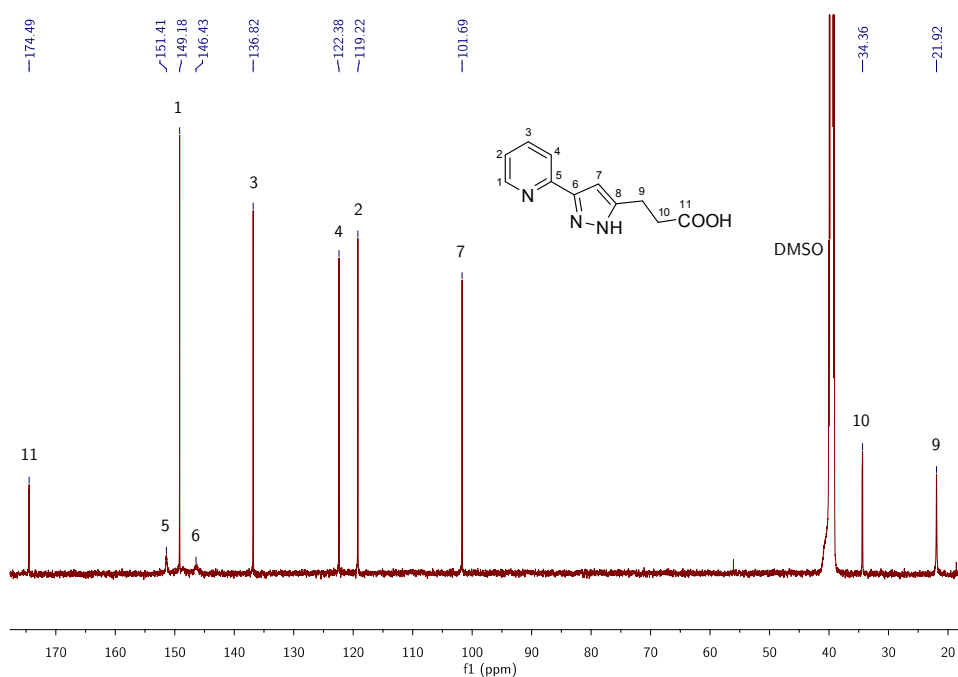


Abbildung 3.28: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **9**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist C_7 im Verhältnis zu Edukt **7** um 3.4 ppm tieffeldverschoben und weist nun die typische Verschiebung für ein Pyrazolkohlenstoffatom an Position 3 des Ringes auf. Die Signale für die quartären Kohlenstoffatome sind aufgrund der geringen Löslichkeit nur sehr schwach zu sehen, das Signal für C_8 konnte nicht detektiert werden.

3.1.3.3 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäureethylester (**10**)

Zur Veresterung von 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure (**9**) wird der Ligand mit Schwefelsäure in Ethanol unter Rückfluss erhitzt, die Lösung anschließend mit Kaliumcarbonat neutralisiert und das Produkt mit Ethylacetat extrahiert. Der gewünschte Ester **10** konnte in einer Ausbeute von 65 % als beiger Feststoff erhalten werden.

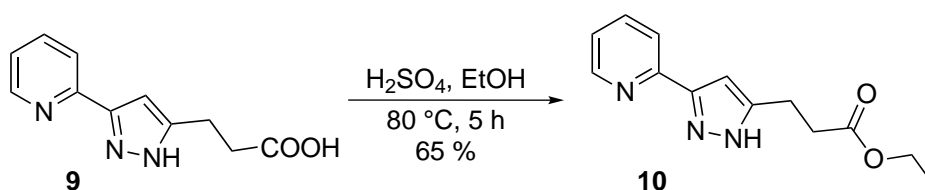


Abbildung 3.29: Synthese von Ligand **10**.

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Protonen- und Kohlenstoffsignale in den NMR-Spektren sind sehr gering im Vergleich mit Ligand **9**. Daher wird auf eine Darstellung der Spektren verzichtet.

3.1.4 5,7-Dioxo-7-(pyridin-2-yl)heptansäure (**13**)

Nach der erfolgreichen Synthese von 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure (**9**) sollte versucht werden, in einer Claisen-Kondensation die Kette zwischen dem Pyrazolring und der Carbonsäurefunktion um eine weitere CH_2 -Gruppe zu verlängern. Hierzu wurde mit frisch synthetisiertem LDA 2-Acetylpyridin in Pentan deprotoniert und anschließend mit Glutarsäureanhydrid in THF bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 3.30). Die Aufarbeitung folgte der unter 3.1.3.1 beschriebenen Methode mit Natronlauge und Essigsäure.

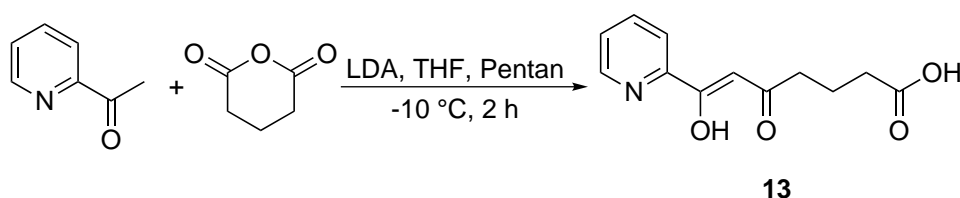


Abbildung 3.30: Synthese von Ligand **13**.

Die NMR-Spektren zeigen Signale im erwarteten Bereich. Es sind jedoch zahlreiche Nebenprodukte vorhanden, so dass keine eindeutige Aussage, ob die Synthese erfolgreich war, getroffen werden konnte.

Es wurde versucht, das Produkt durch Kristallisation aus Dichlormethan rein zu gewinnen. Die Kristallstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle belegt, dass der gewünschte Ligand **13** erhalten werden konnte, jedoch war die Ausbeute an Kristallen so gering, dass keine neue NMR-Analytik durchgeführt werden konnte. Daher war es auch nicht möglich, den nachfolgenden Syntheseschritt zum Pyrazolylpyridin durchzuführen.

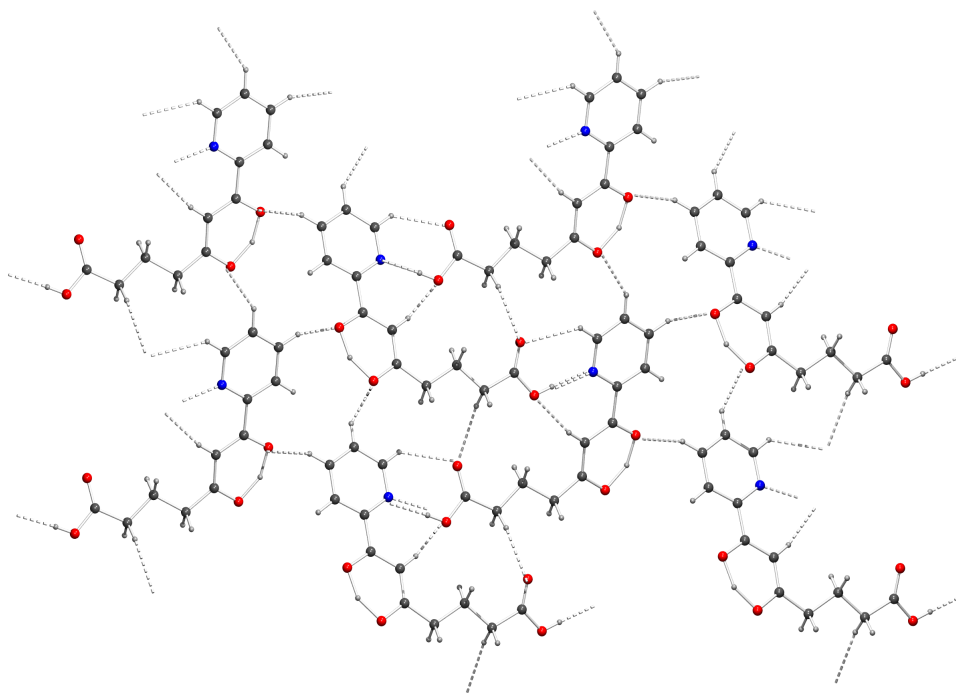


Abbildung 3.31: Kristallstruktur mit Wasserstoffbrückenbindungen von Ligand **13**.

Ligand **13** ist als farbloser Kristall in der Raumgruppe $P2_1$ auskristallisiert. Die in Abbildung 3.31 dargestellte Kristallstruktur zeigt zusätzlich zur Molekülstruktur auch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Die räumliche Anordnung der Moleküle im Kristallgitter unterscheidet sich von Ligand **8**. Zwar sind die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Pyridinring und der Carboxylgruppe identisch, allerdings wechselwirken die Sauerstoffe der Keto- bzw. Enolgruppen nun mit H_3 des Pyridinringes von zwei benachbarten Molekülen. Diese Wechselwirkung wird durch die abgewinkelte Struktur des Moleküls ermöglicht.

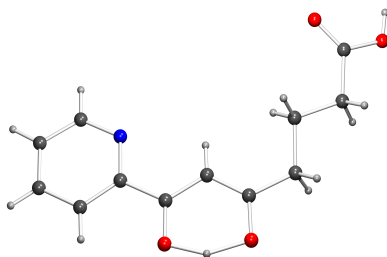


Abbildung 3.32: Kristallstruktur von Ligand **13**.

Im Vergleich der Bindungslängen zwischen Ligand **8** und Ligand **13** fällt auf, dass das Proton H₁₀ relativ in der Mitte zwischen den zwei Sauerstoffatomen der Ketogruppen liegt (Abbildung 3.32). Auch die Bindungslängen zwischen C₆ und O₁ bzw. zwischen C₈ und O₂ sind deutlich ähnlicher und liegen mit einer Länge von 1.287 Å bzw. 1.314 Å zwischen der einer C-O-Einfach- und einer C-O-Doppelbindung. Zum besseren Vergleich sind die Bindungslängen in der folgenden Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Vergleich von Bindungslängen in den Liganden **8** und **13**.

| Bindungslängen [Å] | Ligand 8 | Ligand 13 |
|---|-----------------|------------------|
| C ₆ - O ₁ | 1.331 | 1.287 |
| C ₈ - O ₂ | 1.238 | 1.314 |
| C ₁₁ bzw. C ₁₂ - O ₃ | 1.212 | 1.209 |
| C ₁₁ bzw. C ₁₂ - O ₄ | 1.325 | 1.335 |
| C ₆ - C ₇ | 1.354 | 1.395 |
| C ₇ - C ₈ | 1.444 | 1.377 |
| O ₁ - H ₁₀ | 0.895 | 1.25 |
| O ₂ - H ₁₀ | - | 1.31 |
| O ₄ - H ₄₀ | 0.893 | 0.85 |

3.2 Synthese der Triazolyipyridinliganden

Neben den Pyrazolyipyridinliganden sollten auch Triazolyipyridine synthetisiert werden, die durch funktionelle Gruppen eine einfache Möglichkeit der Heterogenisierung auf Kieselgel bieten. Durch die unterschiedliche elektronische Struktur im Ringsystem könnten sich andere Komplexeigenschaften und damit vielleicht auch andere Katalysatoreigenschaften ergeben. Es wurden zwei unterschiedliche Triazolyipyridine als Ligandensysteme ausgewählt. Zum einen ein 1,2,4-Triazolyipyridin (**18**), zum anderen ein 1,2,3-Triazolyipyridin (**20**).

3.2.1 2-(5-(3-Chloropropyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (**18**)

Der erste Schritt der Synthese des Liganden **18** ist die Umsetzung von 2-Cyanopyridin mit Hydrazin-Monohydrat zum (Pyridin-2-yl)amidrazon (**14**),^[85] das im Anschluss mit 4-Chlorbuttersäurechlorid zu Ligand **17** reagiert. Der Ringschluss unter Wasserabspaltung geschieht im Vakuum bei 150 °C. Die Syntheseroute ist in Abbildung 3.33 dargestellt.

Wird der erste Schritt der Synthese nicht bei Raumtemperatur, sondern unter Rückfluss durchgeführt, entsteht an Stelle des Amidrazons ein Dihydrotetrazin, das im zweiten Schritt mit Eisessig und Salpetersäure dehydriert werden kann.^[86]

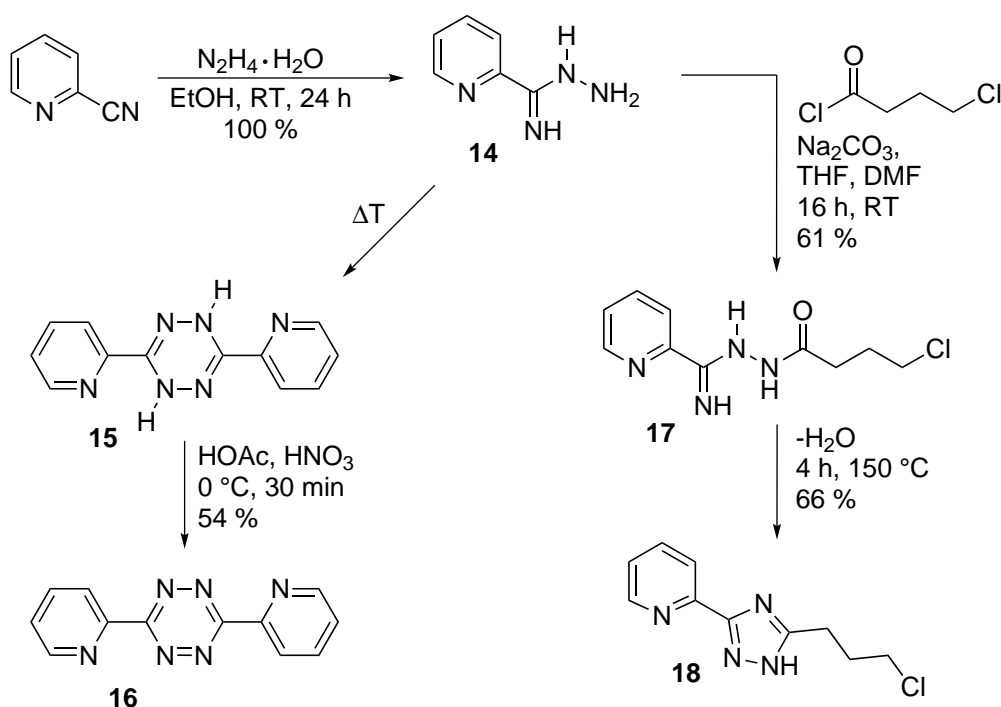


Abbildung 3.33: Syntheseroute zu Ligand **18**.

3.2.1.1 (Pyridin-2-yl)amidrazon (**14**)

Zur Synthese des Liganden **14** wird Cyanopyridin in Ethanol mit Hydrazin-Monohydrat versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit entsteht durch den nucleophilen Angriff des Hydrazins am Nitrilkohlenstoff und intramolekulare Protonenwanderung Produkt **14**. Durch destillatives Entfernen des Lösungsmittels kann das Rohprodukt gewonnen werden, das durch Suspendieren in Petrolether als beiger Feststoff quantitativ erhalten werden kann (Abbildung 3.34). Wird die Reaktion nicht bei Raumtemperatur sondern bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Amidrazons stehen, sondern zwei Moleküle Amidrazon **14** kondensieren zum Dihydrotetrazin **15**. Die Ausbeute dieses Reaktionsschrittes wurde nicht bestimmt, da Produkt **15** nur als Nebenprodukt bei Kristallisationsversuchen auftrat.

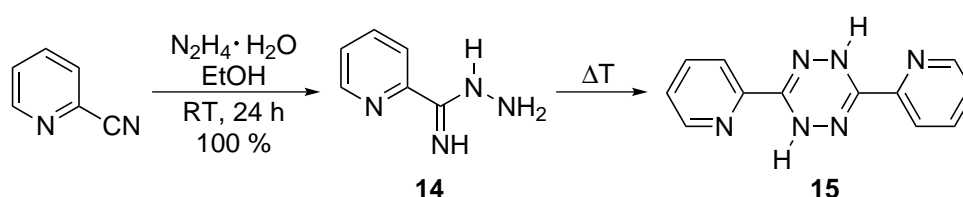


Abbildung 3.34: Synthese von Ligand **14**.

Von Ligand **15** konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.35 dargestellt. Anhand der Bindungslängen im Kristall ist deutlich zu erkennen, dass die Protonen des Dihydrotetrazins an N₃ bzw. N₅ lokalisiert sind. Die Bindungslänge zwischen C₆ und N₃ ist mit 1.402 Å typisch für eine Einfachbindung, wohingegen die Bindungslänge von 1.279 Å zwischen C₆ und N₆ der einer Doppelbindung entspricht. Die Bindungslängen von C₁₂ zu N₅ mit 1.403 Å bzw. von C₁₂ zu N₄ mit 1.279 Å sind identisch lang zu den Bindungen von C₆ zu N₃ bzw. N₆. Die Abstände der Stickstoffatome des Tetrazinringes zu den entsprechenden Wasserstoffen betragen 0.898 Å bzw. 0.935 Å und sind damit vergleichbar zu literaturbekannten Werten für NH-Bindungen.^[87] Wie in der rechten Abbildung der Kristallstruktur deutlich wird, ist das Molekül in einem Winkel von 113° über die Achse N₃ - N₆ abgelenkt. Die beiden Pyridinringe sind dabei praktisch planar und nicht in der Ebene verdreht.

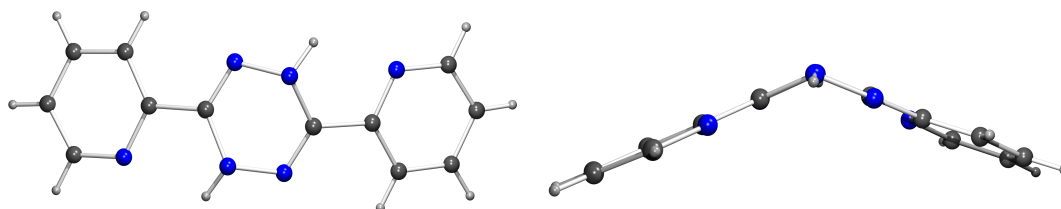
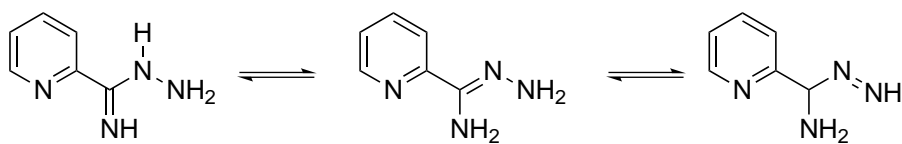
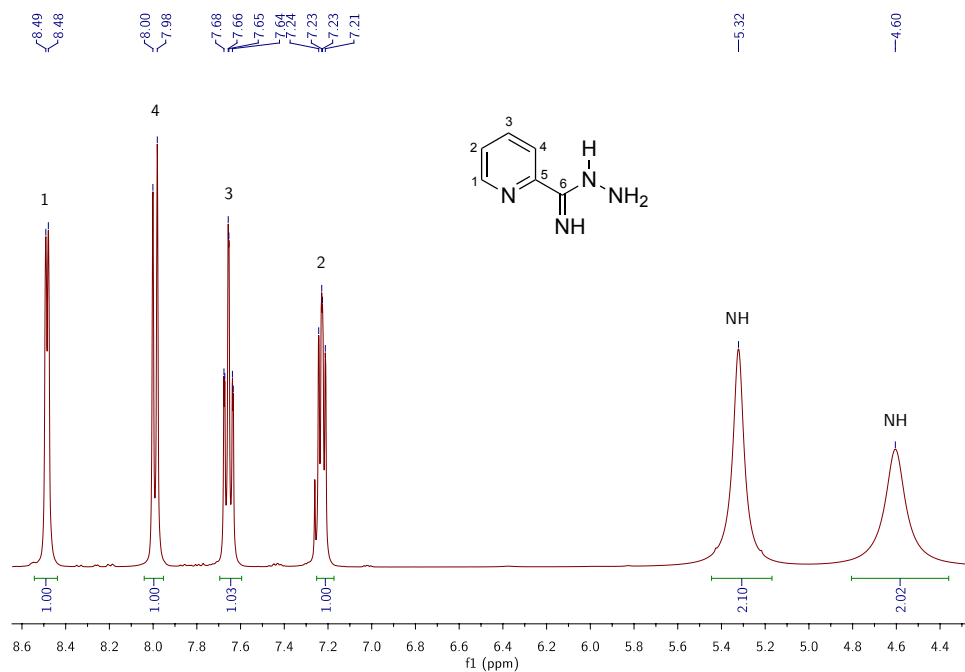
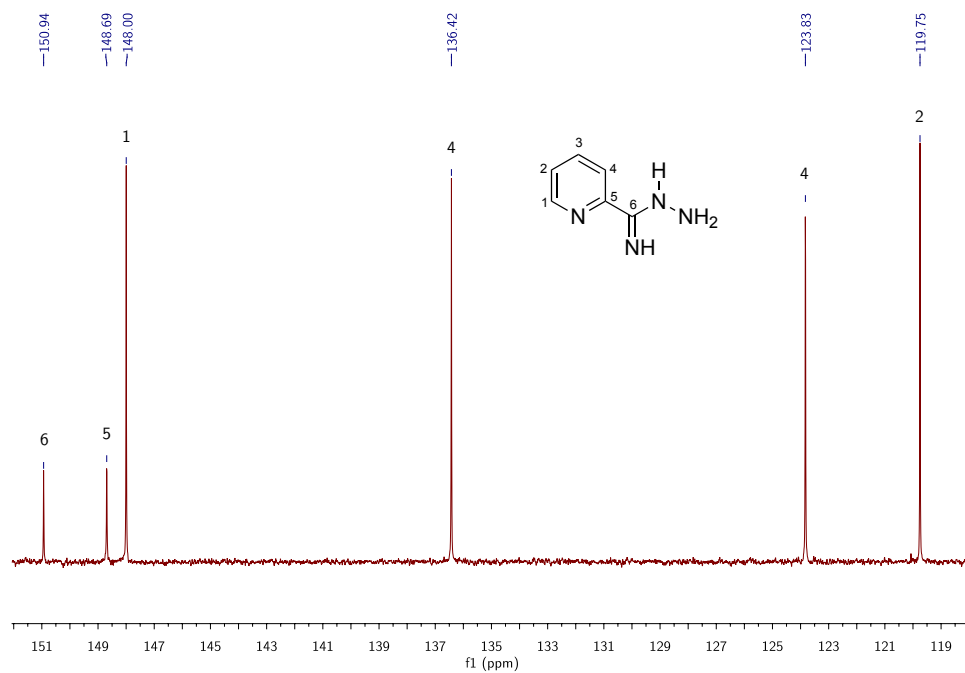


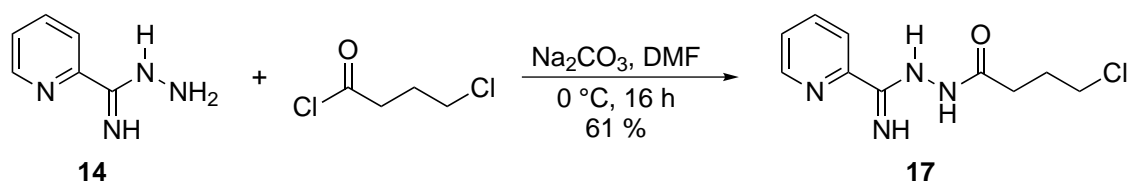
Abbildung 3.35: Kristallstruktur von Ligand **15**.

Die chemischen Verschiebungen der Pyridinsignale von Ligand **14** liegen im erwarteten Bereich. Die beiden Singulets für die Stickstoffprotonen bei 5.32 ppm und 4.60 ppm sind aufgrund der Tautomerie des Moleküls stark verbreitert. Die tautomeren Grenzformeln sind in Abbildung 3.36 dargestellt.

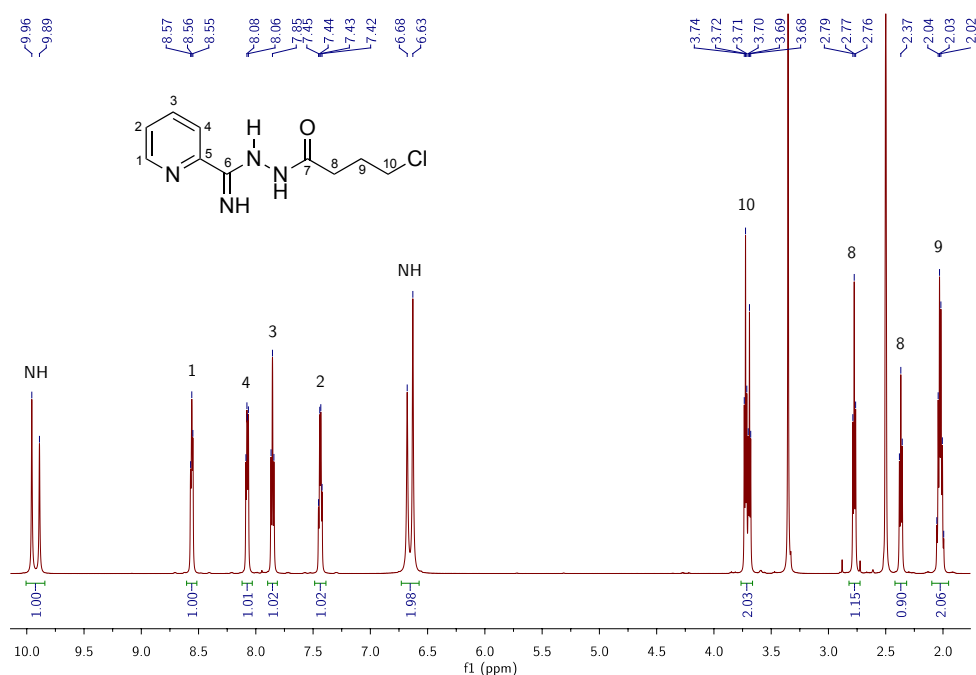
Abbildung 3.36: Tautomere Grenzstrukturen von Ligand **14**.Abbildung 3.37: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **14**.Abbildung 3.38: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **14**.

3.2.1.2 4-Chlor-*N'*-(imino(pyridin-2-yl)methyl)butanhydrazid (**17**)

Der jetzt folgende Reaktionsschritt zu Ligand **17** ist eine basenkatalysierte Kondensationsreaktion zwischen Ligand **14** und 4-Chlorbuttersäurechlorid. In DMF werden die Reaktanden und Natriumcarbonat als Katalysator zusammengegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Der Fortschritt der Reaktion konnte anhand der CO₂-Entwicklung beobachtet werden. Das Produkt wurde nach Aufarbeitung mit Wasser und Ethanol als farbloser Feststoff in 61 % Ausbeute erhalten (Abbildung 3.39).

Abbildung 3.39: Synthese von Ligand **17**.

Im ¹H-NMR-Spektrum von Ligand **17** fällt auf, dass die Signale der NH-Protonen, sowie H₈ - H₁₀ verdoppelt sind. Dies ist erklärbar durch die bereits in Abbildung 3.36 dargestellten tautomeren Grenzstrukturen der Amidrazonfunktionalität. Das Signal für das Proton des Stickstoffatoms an der Doppelbindung besitzt eine chemische Verschiebung von 9.96 bzw. 9.89 ppm, die Protonensignale an den einfach gebundenen Stickstoffatomen liegen bei 6.68 bzw. 6.63 ppm. Die Aufspaltung der Alkylsignale lässt sich zum einen durch die Mesomerie, zum anderen aber auch durch eine gehinderte Rotationsfähigkeit um die C₇-C₈-Bindungsachse im Molekül erklären.

Abbildung 3.40: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **17**.

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum fällt die Verdopplung der Signale auf. Das einzige Signal, das nicht doppelt vorliegt, ist das der Carbonyleinheit C₇. Im Kohlenstoffspektrum fällt die Tautomerie des Moleküls

noch stärker ins Gewicht. Dies fällt besonders bei C₅ und C₆ auf. Laut dem in MestreNova 6.0 integrierten Programm NMRpredict der Firma Modgraph Consultants Ltd. zur Berechnung der chemischen Verschiebungen von Molekülen durch ein Inkrementsystem liegen die Werte für C₆ bei 164.9 ppm für die C-N-Doppelbindung bzw. bei 143.1 ppm für die C-N-Einfachbindung. Diese Werte stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Die chemische Verschiebung für C₅ berechnet das Programm mit 147.9 ppm für die in Abbildung 3.41 dargestellte mesomere Grenzstruktur bzw. mit 145.4 ppm und 152.5 ppm für die anderen Grenzstrukturen. Auch diese Werte bestätigen die Signallage im gemessenen Spektrum, so dass alle Signale eindeutig zugeordnet werden können.

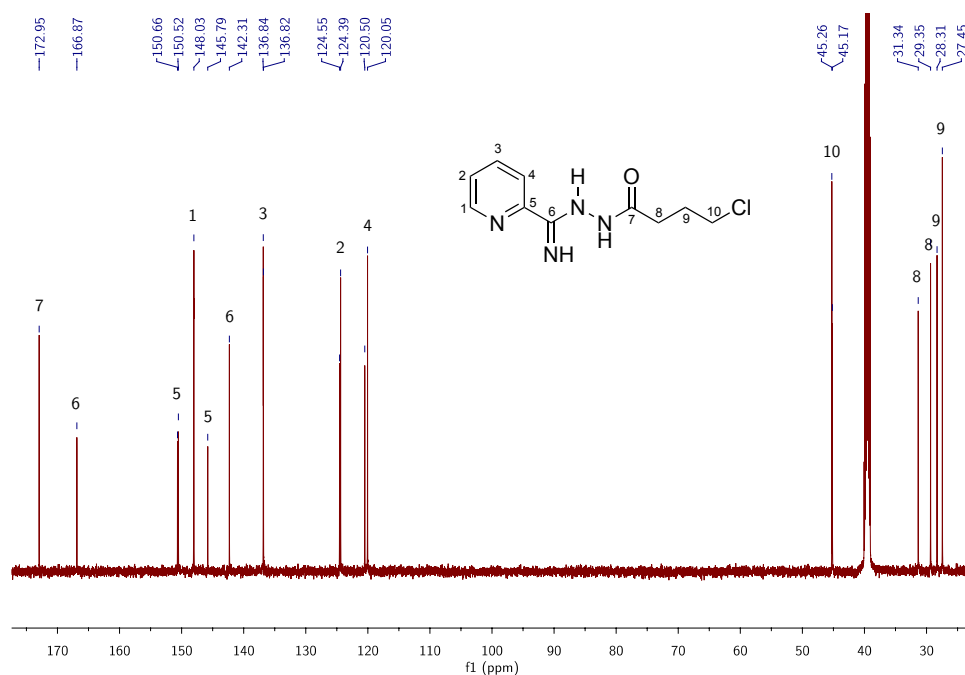


Abbildung 3.41: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 17.

3.2.1.3 2-(5-(3-Chloropropyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (18)

Der Ringschluss zum Pyrazol erfolgt durch intramolekulare Eliminierung von Wasser durch Erhitzen auf 150 °C. Das Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus Methanol von Verunreinigungen befreit werden und wird in 66 % Ausbeute als beiger Feststoff erhalten (Abbildung 3.42).

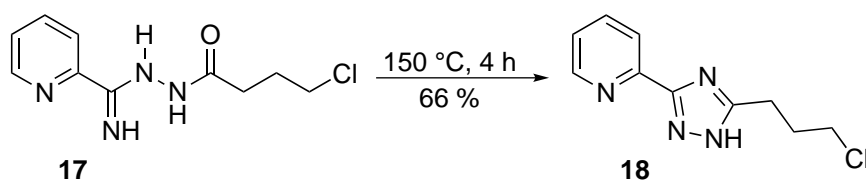


Abbildung 3.42: Synthese von Ligand 18.

Das Produkt ist sehr stark hygroskopisch. Nach wenigen Tagen an Luft verwandelt sich das beige Pulver zu einem hellbraunen Harz. Das angelagerte Wasser kann jedoch leicht wieder im Vakuum entfernt

werden.

Die Reihenfolge der Protonensignale des Triazolypyridins **18** (Abbildung 3.43) stimmt mit der von Vorstufe **17** (Abbildung 3.40) überein. Allerdings sind alle Signale um 0.10 - 0.59 ppm tieffeldverschoben. Zusätzlich fallen die Signale für H₃ und H₄ zusammen. Die Verschiebung kann durch den zusätzlichen Ringstromeffekt des neu entstandenen Triazolringes erklärt werden. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Atome von Ligand **18** wurde unter Zuhilfenahme eines C,H-COSY-Spektrums getroffen.

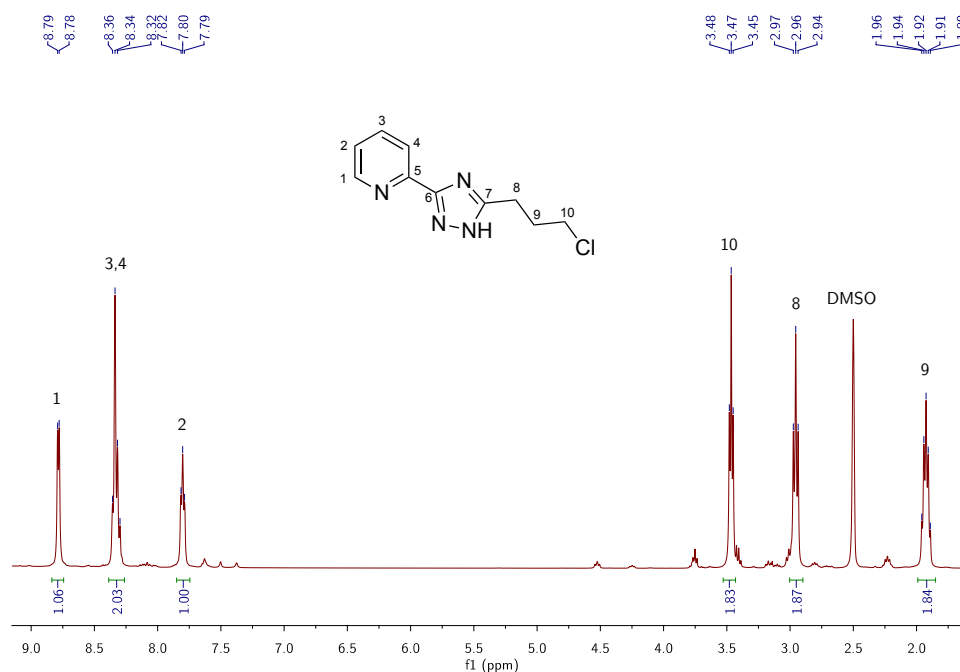


Abbildung 3.43: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **18**.

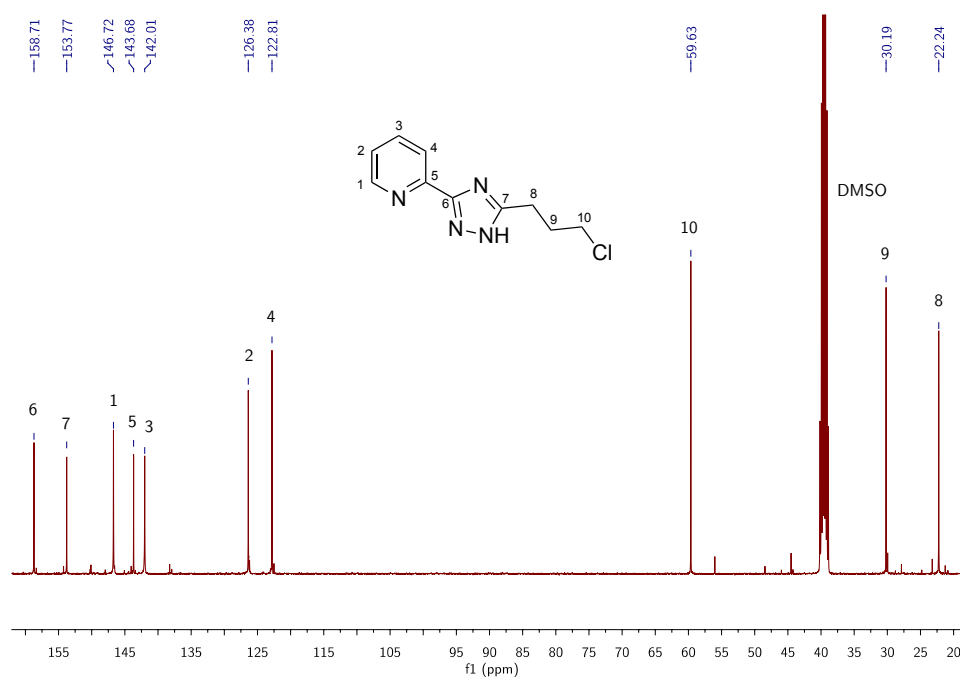


Abbildung 3.44: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung **18**.

3.2.2 2-(*NH*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (**20**)

Die Synthese des 1,2,3-Triazolylpyridins **20** folgt dem Konzept der 2001 von Sharpless begründeten Click-Chemie zur Knüpfung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen,^[88] einer Möglichkeit, Zielmoleküle aus kleineren Einheiten zu synthetisieren. Die Kriterien, die eine Reaktion erfüllen muss, damit sie unter die Methodik der Click-Chemie fällt, sind klar definiert. Neben der breiten Anwendbarkeit, den hohen Ausbeuten und nur nicht störenden Nebenprodukten, die einfach und nichtchromatographisch abtrennbar sein müssen, muss die Reaktion regeospezifisch sein und unter einfachen Bedingungen ablaufen. Neben diesen Bedingungen sollten die Reaktionen unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff sein, leicht entfernbare Lösungsmittel benutzen und eine Produktisolierung ohne Chromatographie, z.B. durch Umkristallisieren oder Destillieren, ermöglichen. Beispiele für solche Reaktionen sind Cycloadditionen ungesättigter Verbindungen (v.a. 1,3-dipolare Cycloadditionen), nucleophile Substitutionen (v.a. Ringöffnungsreaktionen von gespannten heterocyclischen Elektrophilen) oder Additionen an C-C-Mehrfachbindungen.

Die Synthese von Ligand **20** ist ein Beispiel für 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Beteiligung von Heteroatomen.^[89] Huisgen *et al.*^[90] entwickelte die Synthese von Heterocyclen aus Aziden und Alkinen. Als Edukte lassen sich hierbei eine Vielzahl von Alkinen verwenden, besonders gute Ausbeuten lassen sich mit elektronenarmen Alkinen erzielen.

3.2.2.1 4-(Pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (**19**)

Das geschützte 1,2,3-Triazolylpyridin **19** wurde durch die Umsetzung von Azidomethylpivalat mit 2-Ethynylpyridin in *tert*-BuOH / H₂O, katalysiert durch Natriumascorbat und Kupfer(II)sulfat, bei Raumtemperatur nach der Vorschrift von Loren *et al.*^[91] hergestellt (Abbildung 3.45). Nach Extraktion konnte das Produkt als beiger Feststoff in einer Ausbeute von 86 % erhalten werden. Das als Edukt benötigte 2-Ethynylpyridin kann nach der Vorschrift von Mal'kina *et al.*^[92] in einer zweistufigen Reaktionsfolge synthetisiert werden.

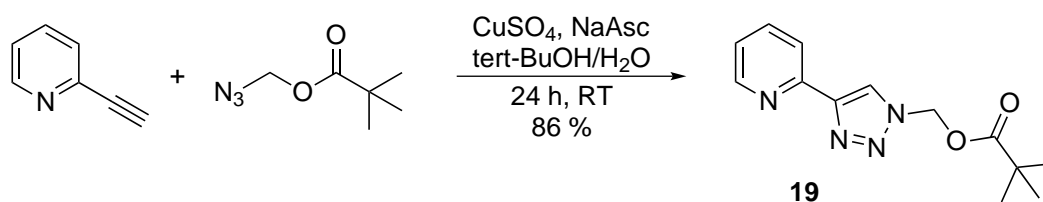


Abbildung 3.45: Synthese von Ligand **19**.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.

3.2.2.2 2-(*NH*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (**20**)

Die Abspaltung der Schutzgruppe wurde durch Rühren von Ligand **19** in Natronlauge realisiert. Nach Ende der Reaktionszeit wurde die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und das Produkt mit Ethylacetat in einer Ausbeute von 76 % extrahiert.

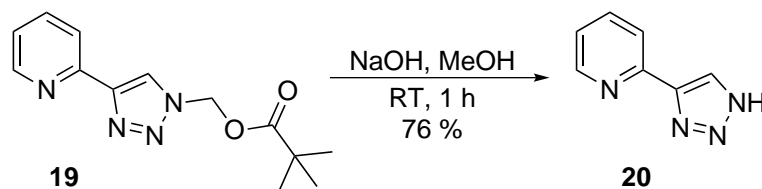


Abbildung 3.46: Synthese von Ligand **20**.

Die chemischen Verschiebungen der erhaltenen NMR-Spektren stimmen mit den Werten der Literatur überein. Allerdings zeigen die Spektren, dass das Entschützen des Liganden nur teilweise funktioniert hat. Dies lag wahrscheinlich an zu kurzen Reaktionszeiten.

3.3 Heterogenisierung der Liganden

Die Vor- und Nachteile der heterogenen Katalyse im Vergleich zu der homogenen Variante wurden bereits in der Einleitung diskutiert. Eine Möglichkeit, die Nachteile wie z.B. das Wissen um eine genau definierte Umgebung des katalytisch aktiven Metallzentrums zu umgehen, ist die Heterogenisierung von Komplexen bzw. Liganden, mit deren Hilfe dann Komplexe entstehen. Für diese Arbeit wurde aus mehreren Gründen Siliziumdioxid als Trägermaterial gewählt. Zum einen ist Kieselgel ein günstiges und leicht verfügbares Material, zum anderen ist die Funktionalisierbarkeit der Oberfläche durch die Hydroxylgruppen einfach möglich.

Um das gekaufte Siliziumdioxid von Verunreinigungen zu befreien und sicherzustellen, dass die oberflächlichen Hydroxylgruppen nicht z.B. durch Reaktionen mit Alkali- oder Erdalkalitionen blockiert sind, wurde das Kieselgel in rauchender Salzsäure refluxiert, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und abschließend im Vakuum getrocknet.^[93]

3.3.1 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-1-yl)-*N*-(3-(triethoxysilyl)propyl)acetamid (21)

Um die Reaktivität der Pyrazolypyridinsäureester **1**, **7** und **10** mit dem Kieselgellinker 3-Trimethoxysilylpropylamin zu testen, wurden Ligand **1** und der Linker auf 150 °C erhitzt und das entstehende Ethanol am Vakuum entfernt. Die in Abbildung 3.47 gezeigte Reaktion lieferte Ausbeuten von 80 %, allerdings wurden die Methoxygruppen des Linkers teilweise durch Ethoxygruppen ersetzt. Um dies bei zukünftigen Reaktionen zu vermeiden, wurde auf 3-Triethoxysilylpropylamin gewechselt.

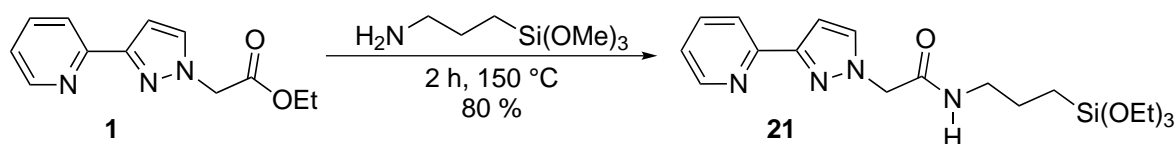


Abbildung 3.47: Synthese von Ligand **21**.

3.3.2 Ligand **1** heterogenisiert auf Kieselgel (**22**)

Zur Heterogenisierung auf Kieselgel wird der Ligand zuerst wie unter 3.3.1 beschrieben mit 3-Triethoxysilylpropylamin zur Reaktion gebracht. Danach wird das Rohprodukt mit trockenem Ethanol und aktiviertem Siliziumdioxid versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum mit einer Ausbeute von 85 % erhalten (Abbildung 3.48).

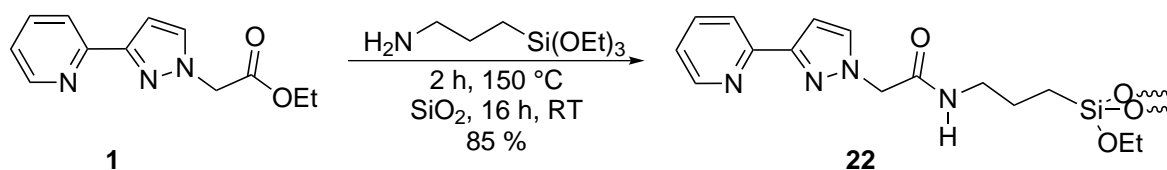


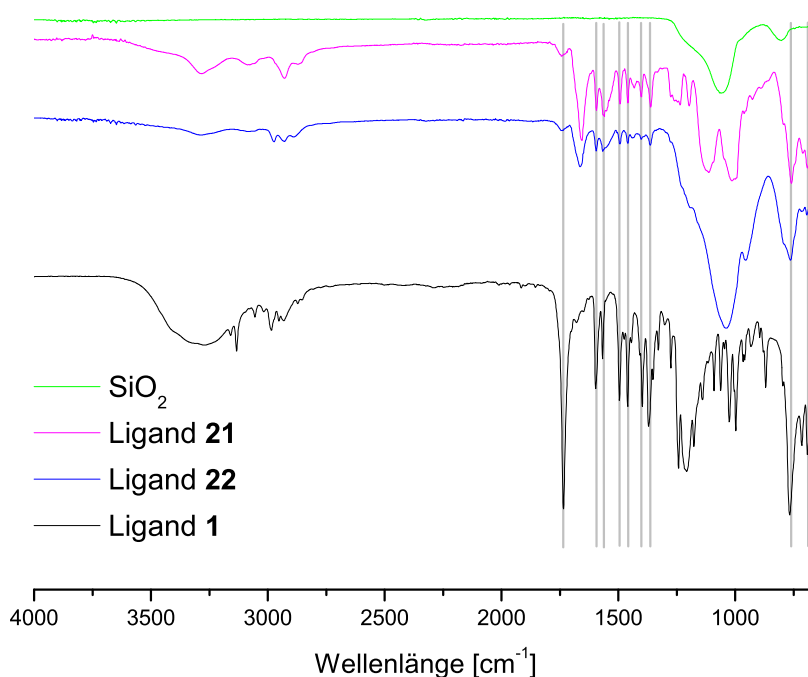
Abbildung 3.48: Synthese von Ligand **22**.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von unfunktionalisiertem Kieselgel zu gebundenem Ligand wurde eine Elementaranalyse angefertigt. Diese zeigt, dass ein Verhältnis von einem Molekül Ligand, gebunden an Kieselgel, zu 8 Molekülen unfunktionalisiertem Kieselgel vorhanden ist. Der Ligand ist hierbei mit zwei von drei Ethoxygruppen an Siliziumdioxid gebunden. In der zur Elementaranalyse abgegebenen Probe waren noch Spuren von Ethanol und Wasser nachzuweisen (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Elementaranalyse von Ligand **22**.

| Elementaranalyse: $C_{15}H_{20}N_4O_{18}Si_9 + H_2O + EtOH$ (861.19 g/mol): | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| theor.: | C 23.71 % | H 3.28 % | N 6.51 % |
| exp.: | C 23.97 % | H 3.17 % | N 6.78 % |

Neben der Elementaranalyse wurden auch IR-Spektren aufgenommen. Die Spektren des reinen Kieselgels, des freien Liganden **1**, des silylierten Liganden **21** und des heterogenisierten Liganden **22** sind in Abbildung 3.49 dargestellt. Das Spektrum von reinem Siliziumdioxid zeigt nur zwei sehr breite Banden bei 1060 und 800 cm^{-1} . Diese Banden sind natürlich auch im Spektrum von Ligand **22** sehr deutlich erkennbar. Die Signale des freien Liganden **1** die im Bereich zwischen 1300 und 800 cm^{-1} liegen, können in den Spektren der heterogenisierten Liganden durch die starken SiO_2 -Signale nicht beobachtet werden. Alle anderen charakteristischen Signale können in den drei Spektren der Liganden nachgewiesen werden. Zur Verdeutlichung sind die entsprechenden Signale durch graue Linien hinterlegt.

Abbildung 3.49: IR-Spektren von Ligand **1**, **21**, **22** und SiO_2 .

Auch durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren wird ersichtlich, dass die Heterogenisierung des Liganden **1** erfolgreich war (Abbildung 3.50). Das Festkörper-NMR-Spektrum des heterogenisierten Liganden **22** zeigt Signale bei den gleichen chemischen Verschiebungen wie der freie Ligand **1**. Lediglich die Signale der Ethylgruppe des Esters bei 61.93 ppm und 14.17 ppm sind aufgrund der Heterogenisierung mit 3-Triethoxysilylpropylamin durch die Signale des Linkers ersetzt.

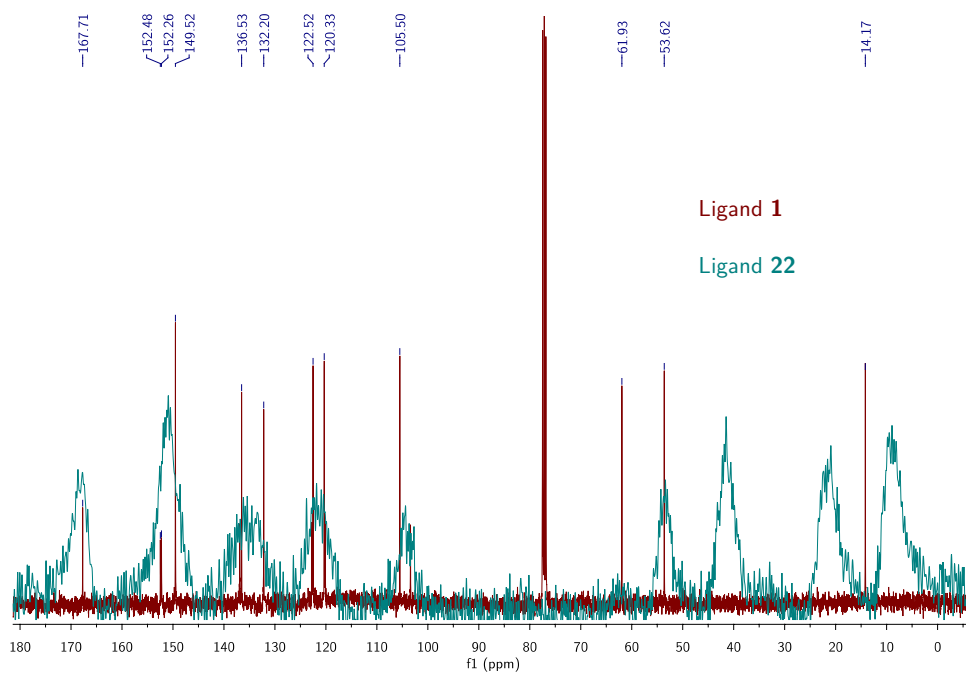


Abbildung 3.50: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden **1** und **22**.

3.3.3 Ligand **7** heterogenisiert auf Kieselgel (**23**)

Die Heterogenisierung von Ligand **7** erfolgt nach der gleichen Methode wie im vorangegangenen Kapitel 3.3.2 für Ligand **1** beschrieben. Lediglich die Reaktionszeit der Anbindung auf Siliziumdioxid wurde von 16 h auf 7 Tage erhöht, da nach 16 h Reaktionszeit noch kaum Umsatz zu beobachten war. Die Ausbeute bei diesem Versuch betrug 40 % (Abbildung 3.51).

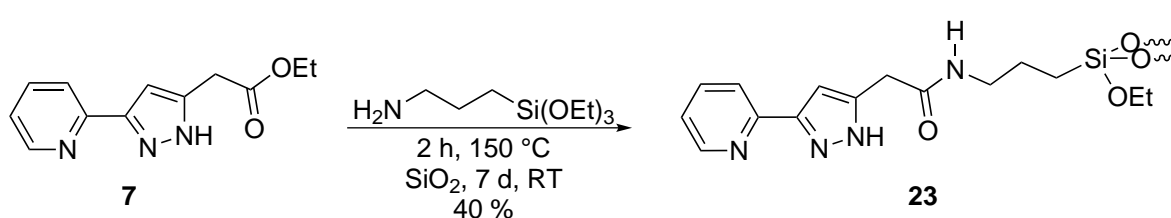


Abbildung 3.51: Synthese von Ligand **23**.

Es lässt sich durch einen Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren ebenfalls eindeutig zeigen, dass die Heterogenisierung funktioniert hat (Abbildung 3.52). Auch bei diesem Liganden sind die Signale der Estergruppe des freien Liganden **7** verschwunden und durch die Signale des Linkers ersetzt.

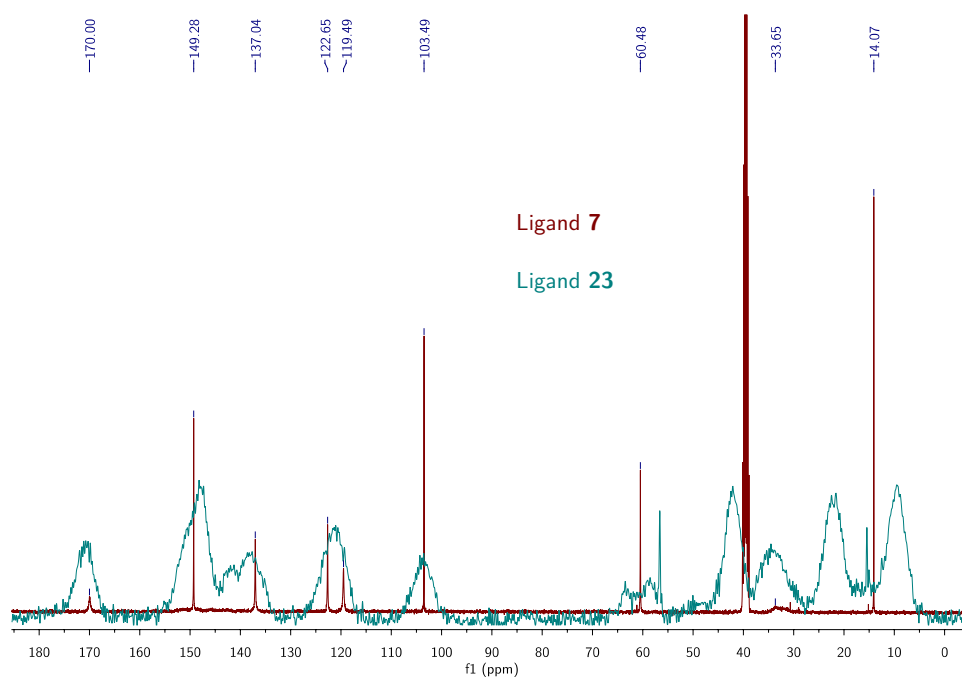


Abbildung 3.52: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden **7** und **23**.

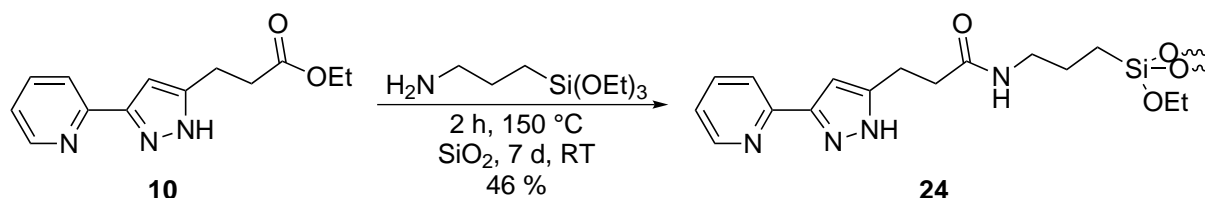
Wie die Elementaranalyse in Tabelle 3.3 zeigt, ist dieser Ligand jedoch nur in einer geringeren Konzentration auf dem Kieselgel gebunden, nämlich im Verhältnis 1:12. Eine mögliche Erklärung ist, dass nach 16 h Reaktionszeit die Suspension aufgearbeitet wurde. Dabei stand die Waschlösung an Luft, und so konnte Wasser in die Lösung gelangen. Nachdem festgestellt wurde, dass die Reaktion noch nicht abgeschlossen war, wurde die Reaktionsmischung nochmals mit Ethanol versetzt und für weitere 6 Tage gerührt.

Tabelle 3.3: Elementaranalyse von Ligand **23**.

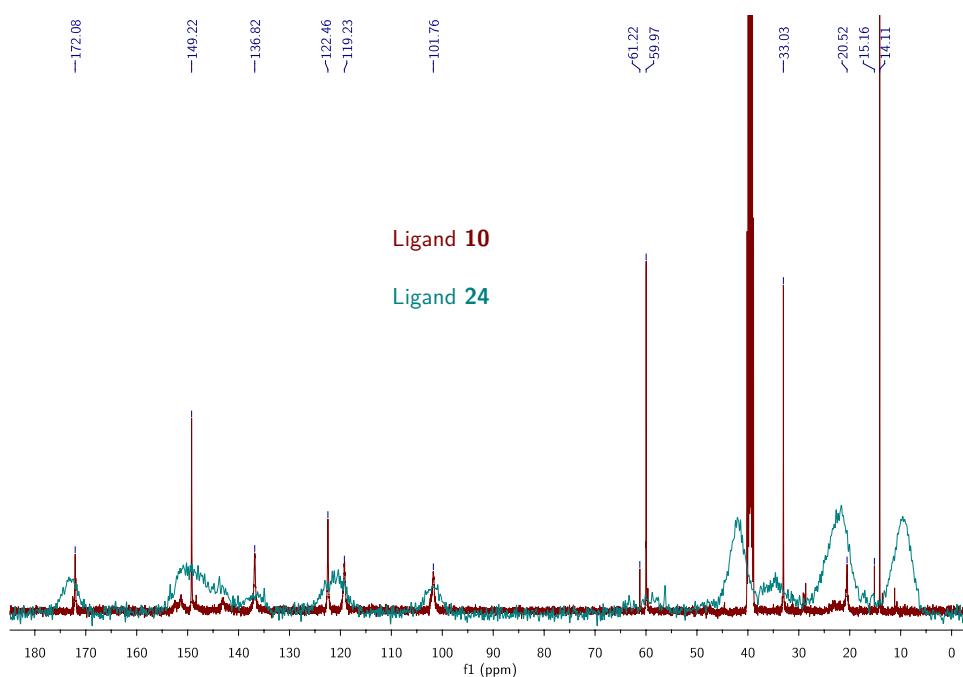
| Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Si}_{13} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (1123.49 g/mol): | | | |
|---|-----------|----------|----------|
| theor.: | C 16.04 % | H 2.33 % | N 4.99 % |
| exp.: | C 15.72 % | H 2.57 % | N 4.75 % |

3.3.4 Ligand **10** heterogenisiert auf Kieselgel (**24**)

Die Heterogenisierung von Ligand **10** folgt der gleichen Syntheseroute wie bei Ligand **7** (vgl. 3.3.3). Hier wurde der Ligand bei einer Ausbeute von 46 % jedoch in einem noch schlechteren Verhältnis von 1:18 an das Kieselgel angebunden. NMR-Spektren und Elementaranalyse von Ligand **24** finden sich in den nachfolgenden Abbildungen.

Abbildung 3.53: Synthese von Ligand **24**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des heterogenisierten Liganden **24** zeigt im Bereich zwischen 100 und 180 ppm Signale, die bei den gleichen chemischen Verschiebungen liegen, wie die Peaks des freien Liganden **10**. Auch hier sind die Signale des Linkers deutlich bei 9.2 ppm, 22.3 ppm und 42.0 ppm zu erkennen. Zusätzlich sind noch Peaks bei 34.2 ppm und 58.8 ppm für die Alkylgruppen am Pyrazolring vorhanden.

Abbildung 3.54: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden **10** und **24**.Tabelle 3.4: Elementaranalyse von Ligand **24**.

| Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{Si}_{19} + 6 \text{ H}_2\text{O}$ (1552.06 g/mol): | | | |
|--|-----------|----------|----------|
| theor.: | C 12.38 % | H 2.21 % | N 3.61 % |
| exp.: | C 12.41 % | H 2.35 % | N 3.63 % |

3.3.5 Ligand 18 heterogenisiert auf Kieselgel (26)

Die Anbindung des 1,2,4-Triazolpyridins **18** musste mit Hilfe eines anderen Linkers erfolgen, da dieser Ligand keine Estergruppe, sondern eine Alkylchlorid-Gruppe am Triazolring trägt. Zur Heterogenisierung dieser Liganden wurde zunächst 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-1*H*-imidazol hergestellt, auf Siliziumdioxid immobilisiert und danach mit dem Liganden zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsfolge ist in Abbildung 3.55 dargestellt.

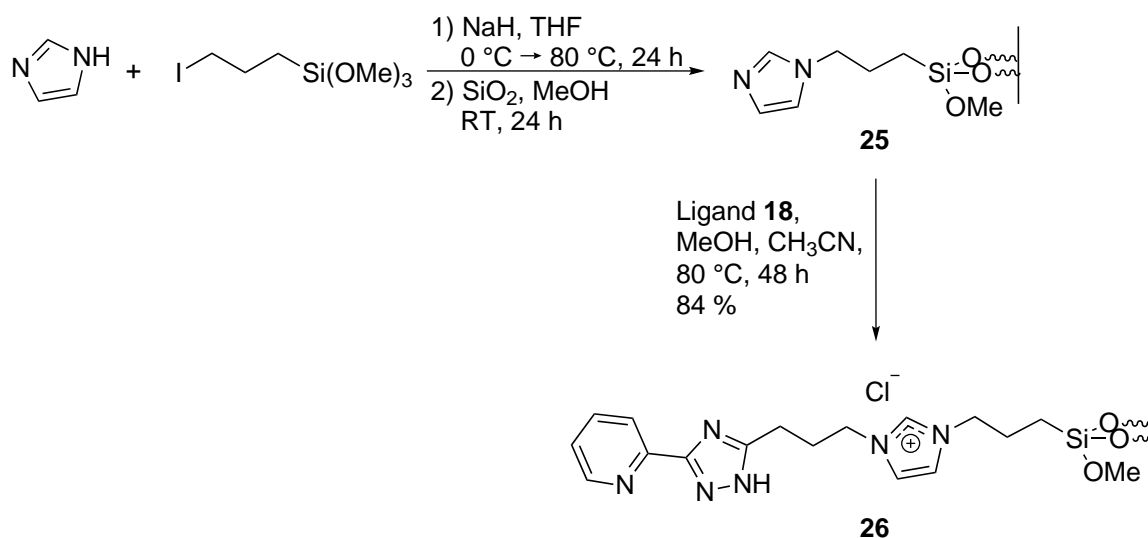


Abbildung 3.55: Syntheseroute zu Ligand **26**.

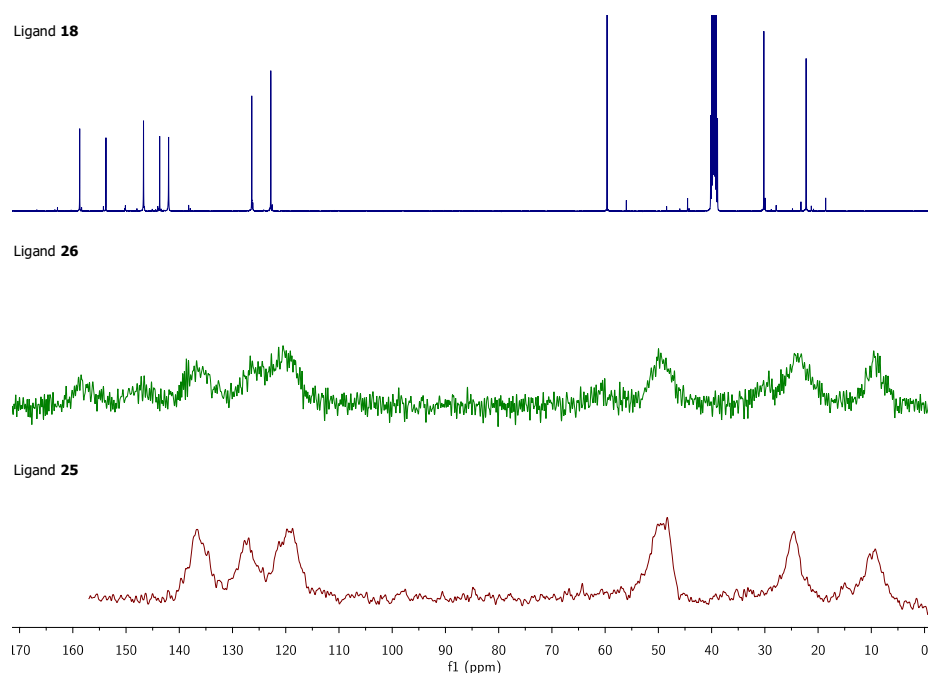
Die Herstellung des 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-1*H*-imidazols folgt der Synthesevorschrift von Corriu *et al.*^[29] Zunächst wird Imidazol in trockenem THF durch Natriumhydrid deprotoniert und danach mit 3-Iodopropyltrimethoxysilan unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach Entfernung der entstandenen Salze durch Filtration konnte das Produkt durch Destillation in einer Ausbeute von 52 % erhalten werden. Die Anbindung an Kieselgel erfolgte in trockenem Methanol bei Raumtemperatur. Der Linker **25** weist ein Verhältnis von funktionalisiertem zu unfunktionalisiertem Siliziumdioxid von 1:3 auf und konnte in 84 % Ausbeute erhalten werden.

Die Anbindung des in einer Mischung aus trockenem Methanol und trockenem Acetonitril gelösten Liganden **18** an das funktionalisierte Kieselgel **25** wurde während einer zweitägigen Reaktion unter Rückfluss durchgeführt. Die angefertigte Elementaranalyse zeigt, dass die Reaktion zu Ligand **26** nur teilweise funktioniert hat. Unter den Reaktionsbedingungen wurde ein Teil der Imidazollinker abgespalten und trotzdem hat nur ca. 1/3 der verbleibenden Linker mit Ligand **18** reagiert. Daher sind die für die Elementaranalyse angegebene Summenformel entsprechend einem Verhältnis von 2 SiO_2 : 2 heterogenisierten Linkern : 1 heterogenisierten Ligand angegeben.

Tabelle 3.5: Elementaranalyse von Ligand **26**.

| Elementaranalyse: $C_{29}H_{59}ClN_{10}O_{33}Si_{14}$ (1504.48 g/mol): | | | |
|--|-----------|----------|-----------|
| theor.: | C 23.15 % | H 3.95 % | N 9.31 % |
| exp.: | C 22.61 % | H 3.40 % | N 10.01 % |

Im Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren in Abbildung 3.56 sind die Spektren zur besseren Übersichtlichkeit untereinander angeordnet. Der Hochfeldbereich von Ligand **26** ist praktisch identisch mit dem des immobilisierten Imidazollinkers **25**, die Signale der Propylgruppe des Liganden sind kaum sichtbar. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Konzentration an Ligand **18** auch sehr gering ist, und damit die Signale nur schwach ausgebildet sein können. Jedoch fallen im tiefen Feld zwischen 140 und 160 ppm, sowie bei 30 und 60 ppm Signale auf, die den chemischen Verschiebungen des freien Liganden **18** entsprechen.

Abbildung 3.56: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden **18**, **25** und **26**.

3.4 Synthese der Palladiumkomplexe

Mit den synthetisierten Liganden sollten katalytisch aktive Übergangsmetallkomplexe hergestellt werden. Die Wahl des Metallzentrums fiel dabei auf Ruthenium- und Palladiumverbindungen.

Palladium als katalytisch aktives Metallzentrum wird bei verschiedenen Reaktionen eingesetzt.^[94] Eine der wohl bekanntesten palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen ist die Suzuki-Kupplung, die 1979 von Akira Suzuki entwickelt wurde.^[95] Auf den Katalysemechanismus der Reaktion wird in Kapitel 3.7.1 genauer eingegangen.

Die erste durch Palladium katalysierte Kupplungsreaktion wurde jedoch von Mizoroki 1971 publiziert.^[96] Diesem Reaktionstyp, der Kupplung zwischen Alkenen und Arylhalogeniden, wurde jedoch erst durch die Veröffentlichung von Richard Heck aus dem Jahr 1972 große Aufmerksamkeit zuteil.^[97] Weitere bekannte palladiumkatalysierte C-C-Kupplungsreaktionen sind die Stille-Kupplung zwischen Organohalogeniden und Organozinnverbindungen, die Negishi-Kupplung zwischen Organohalogeniden und Organozinkverbindungen oder auch die Sonogashira-Kupplung zwischen Arylhalogeniden und Alkinen mit Kupfer(I)iodid als Co-Katalysator.^[94] Heck, Negishi und Suzuki wurden für ihre Forschungen auf dem Gebiet der palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[8, 98–100]

3.4.1 Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid als Komplexvorstufe

Für die Synthese der meisten Palladiumkomplexe in dieser Arbeit wurde als Palladiumprecursor Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid gewählt, da diese Vorstufe kommerziell erhältlich ist, und sich, im Gegensatz zu Palladium(II)dichlorid, sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril löst. Da die Benzonitril-Koordination an das Palladium labil ist, kann durch Abspaltung des Liganden leicht eine freie Koordinationsstelle erzeugt werden.

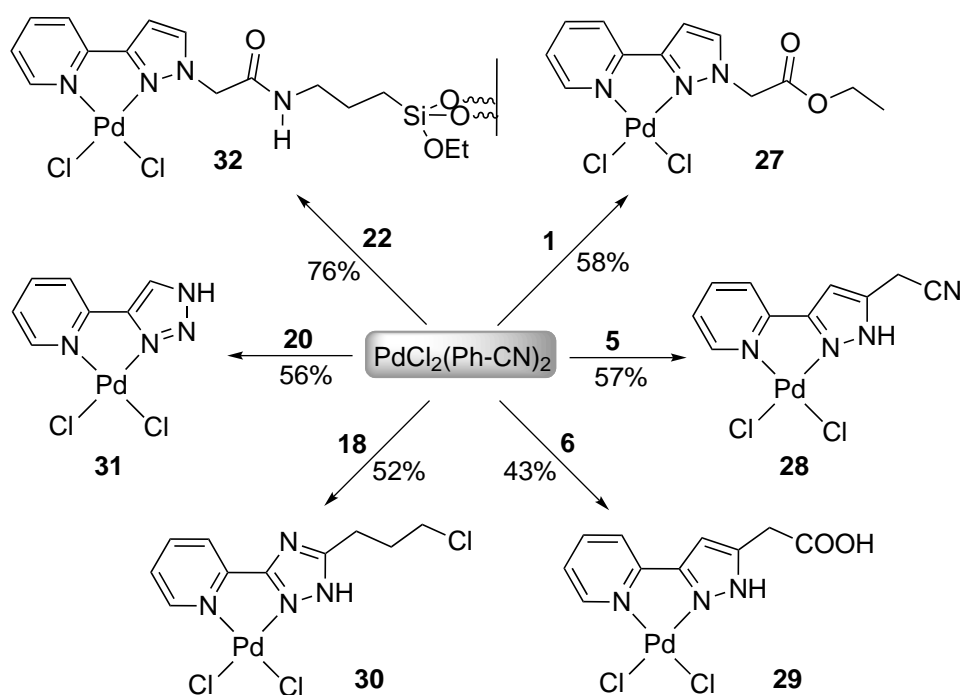


Abbildung 3.57: Übersicht über synthetisierte Palladiumkomplexe.

Zur Komplexierung wurde der entsprechende Ligand und der Palladiumprecursor in einem äquimolaren Verhältnis gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid wurde immer in trockenem Acetonitril gelöst, ebenso wie die Liganden **1**, **5**, **6**, **20** und **22**. Nur der Triazolylpyridinligand **18** wurde aufgrund seiner Unlöslichkeit in Acetonitril in trockenem Methanol gelöst. Der nach Ende der Reaktionszeit gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und das Rohprodukt nach dem Waschen mit Diethylether am Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten bei diesen Komplexierungsreaktionen lagen zwischen 43 und 76 %. Eine Übersicht über die hergestellten Komplexe ist in Abbildung 3.57 dargestellt.

Die NMR-Analytik wird exemplarisch für Komplex **27** diskutiert. In Abbildung 3.58 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes gezeigt.

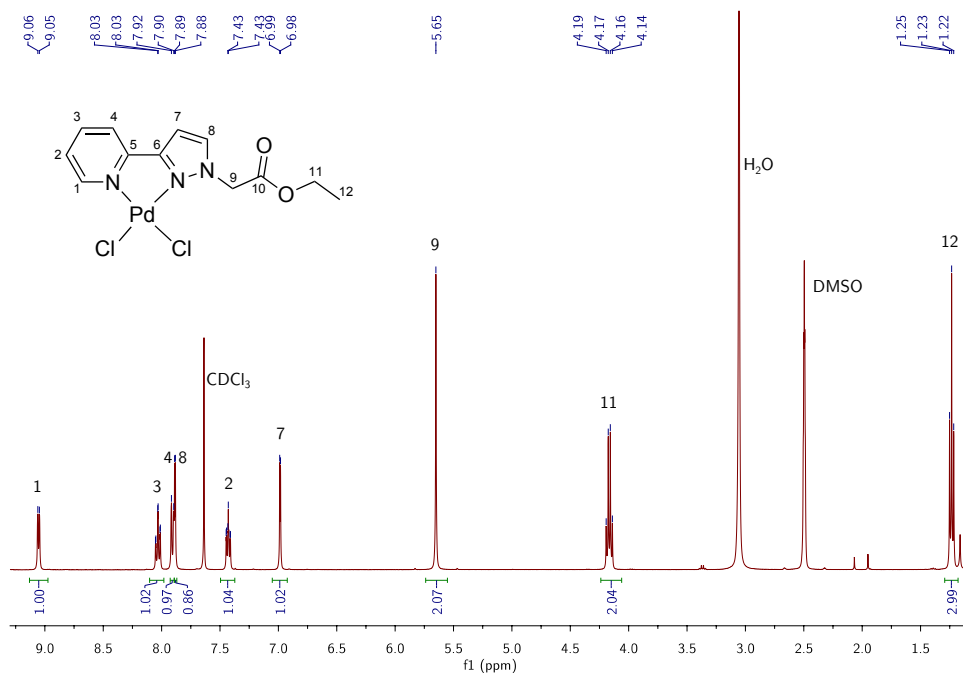
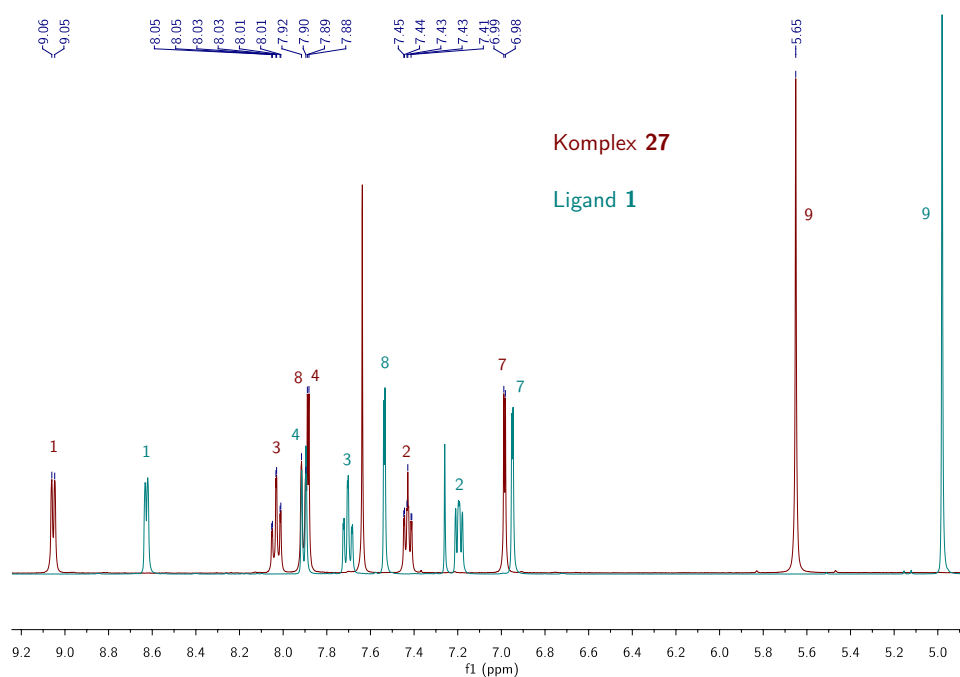


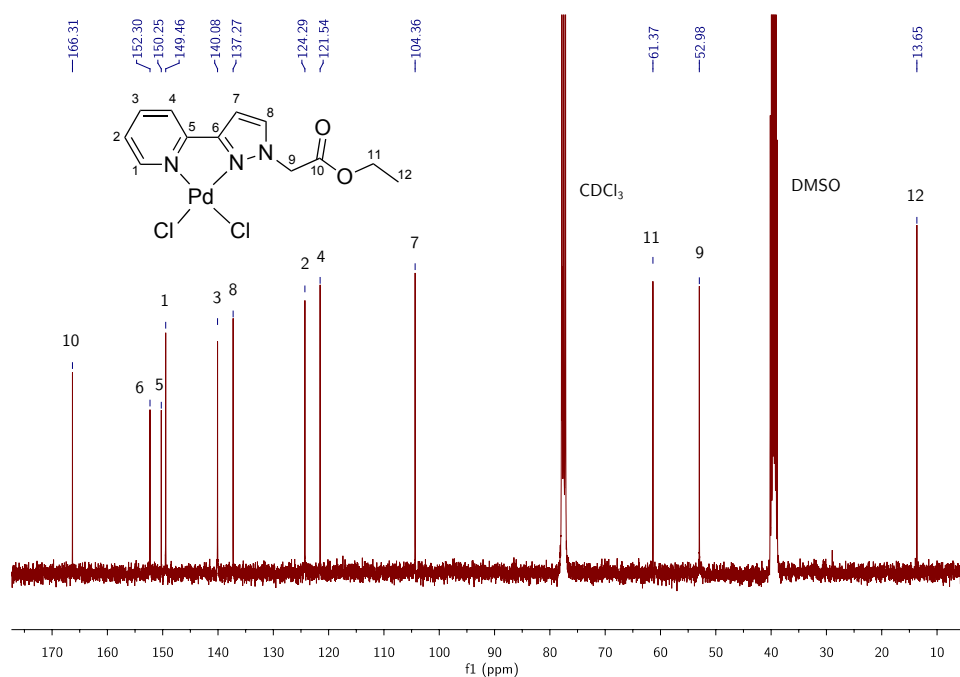
Abbildung 3.58: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **27**.

Die chemischen Verschiebungen und auch die Aufspaltungsmuster der Signale entsprechen den Erwartungen. Vergleicht man allerdings, wie in Abbildung 3.59 dargestellt, die chemischen Verschiebungen des freien Liganden **1** und des Komplexes **27** im Bereich zwischen 5 und 9 ppm, fällt eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale aufgrund der Koordination an Palladium auf. Die Signale der Ethylgruppe (H_{11} und H_{12}) hingegen verschieben sich nicht, daher wurde auf die Darstellung des Hochfeldbereiches des Spektrums verzichtet.

Der größte Unterschied in den chemischen Verschiebungen ist mit 0.67 ppm für H_9 zu finden. Auch für H_1 mit 0.42 ppm, H_2 mit 0.24 ppm, H_3 mit 0.33 ppm und H_8 mit 0.37 ppm zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen **1** und **27**. Lediglich die Signale für H_4 und H_7 zeigen fast identische chemische Verschiebungen.

Abbildung 3.59: Vergleich der ^1H -NMR-Daten von Verbindung **1** und **27**.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren in Abbildung 3.60 und 3.61 zeigen die gleiche Reihenfolge der Signale im Vergleich von **1** und **27**. Hier unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen um bis zu 5 ppm. Ein Großteil der Signale in Komplex **27** ist im Verhältnis zum freien Liganden **1** hochfeldverschoben. Lediglich C₂, C₃, C₄ und C₈ sind durch die Koordination tieffeldverschoben. Durch die NMR-Spektren wird eine Koordination des Liganden an Palladium also eindeutig nachgewiesen.

Abbildung 3.60: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **27**.

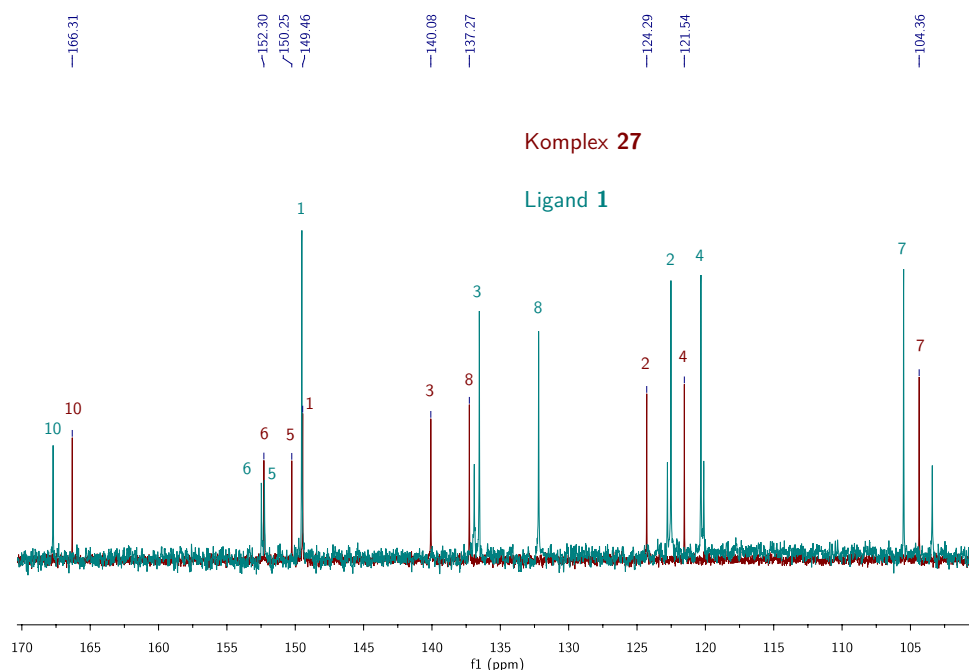


Abbildung 3.61: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von Verbindung **1** und **27**.

Die Synthese des Komplexes **32** mit dem an Kieselgel heterogenisierten Liganden **22** war ebenfalls erfolgreich. Dies zeigt der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **27** und **32** in Abbildung 3.62. Die Komplexe sind von ihrer chemischen Struktur identisch, der Ligand für Komplex **32** wurde jedoch vor der Komplexsynthese auf Kieselgel fixiert. Das Spektrum des heterogenisierten Komplexes ist in blau dargestellt und zeigt Signale bei den gleichen chemischen Verschiebungen wie der homogene Komplex **27**, hier in rot dargestellt. Im Hochfeldbereich des Spektrums sind, wie erwartet, die Signale der Estergruppe bei 61.37 ppm und 52.98 ppm durch die Signale der Alkylgruppe des Linkers ersetzt. Das Signal für C_9 ist jedoch klar zu erkennen.

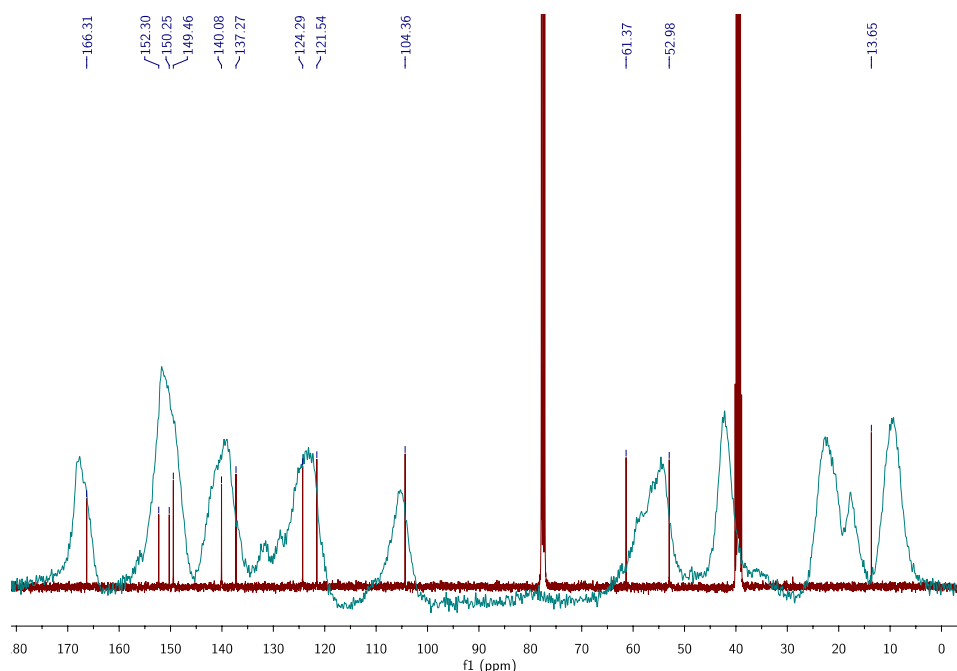


Abbildung 3.62: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **27** und **32**.

3.4.2 Palladium(II)chlorid als Komplexvorstufe

Vor der Wahl von Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid als Komplexvorstufe wurde Palladium(II)chlorid als Precursor in einer Reaktion getestet. Hierzu wurde das Palladiumsalz in Ethanol suspendiert und mit einer Lösung aus 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure (**9**) in Ethanol versetzt (Abbildung 3.63). Da der Ligand in Ethanol gut löslich ist, bestand die Hoffnung, dass auch der entstehende Komplex **33** in Ethanol löslich wäre, und so die Palladiumvorstufe nach und nach durch die Komplexierung in Lösung geht. Nach Zugabe des Liganden färbte sich die zuvor rotbraune Suspension jedoch schwarz, und auch nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur zeigte sich keine Veränderung. Das Rohprodukt konnte als olivgrüner Feststoff in einer Ausbeute von 83 % gewonnen werden.

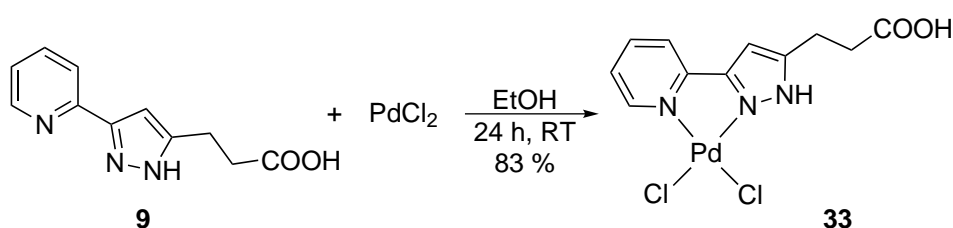


Abbildung 3.63: Synthese von Komplex **33**.

Der entstandene Komplex zeigte in keinem organischen Lösungsmittel genügend Löslichkeit, um NMR-Analytik in Lösung machen zu können. Daher wurde ein Festkörper-NMR-Spektrum von Komplex **33** aufgenommen, das in Abbildung 3.64 im Vergleich mit dem freien Liganden **9** dargestellt ist. Auch in diesem Spektrum ist eine Verschiebung der aromatischen Signale nach der Koordination an Palladium im Vergleich zum freien Liganden deutlich zu erkennen. Der Großteil der Signale ist tieffeldverschoben, nur C_5 und C_6 liegen um 4 bzw. 2 ppm hochfeldverschoben.

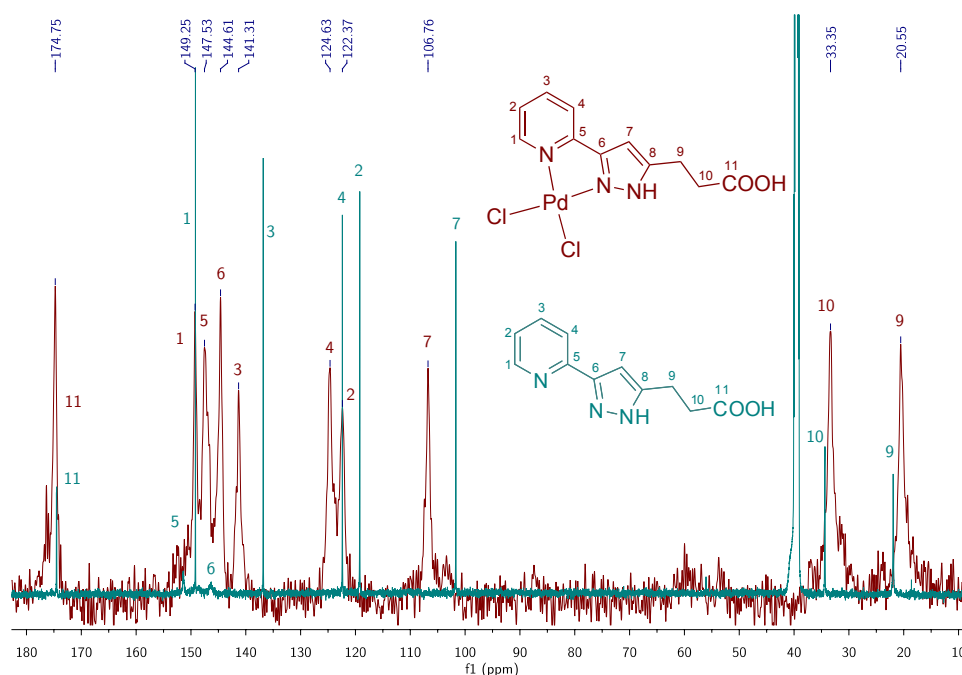


Abbildung 3.64: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **9** und **33**.

Das Spektrum zeigt, dass der gewünschte Komplex synthetisiert werden konnte, jedoch war die Aufreinigung durch die Unlöslichkeit nicht möglich. Die Elementaranalyse zeigt, dass noch nicht umgesetztes Palladium(II)chlorid im Produkt enthalten war (Tabelle 3.6). Daher wurde, wie bereits in Kapitel 3.4.1 beschrieben, für die weiteren Komplexsynthesen auf Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid als Precursor gewechselt.

Tabelle 3.6: Elementaranalyse von Komplex **33**.

| Elementaranalyse: $C_{11}H_{11}Cl_2N_3O_2Pd + 1/6 PdCl_2$ (424.11 g/mol): | | | | |
|---|-----------|----------|----------|--|
| theor.: | C 31.15 % | H 2.61 % | N 9.91 % | |
| exp.: | C 31.29 % | H 2.80 % | N 9.82 % | |

3.4.3 Palladium(II)acetat als Komplexvorstufe

Neben den Palladiumkomplexen mit einem Liganden wurde auch versucht, einen Palladiumkomplex mit zwei Pyrazolylpyridinliganden herzustellen. Für dieses Experiment wurde Ligand **9** in Ethanol gelöst und mit Palladium(II)acetat versetzt (Abbildung 3.65). Palladium(II)acetat wurde gewählt, da die Bindung der Acetationen an Palladium deutlich schwächer ist als die der Chloridoliganden, die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation also deutlich größer ist. Zusätzlich war die Möglichkeit gegeben, dass durch die Basizität der Acetationen der Pyrazolstickstoff während der Reaktion deprotoniert wird und somit auch ein neutraler 16-Valenzelektronenkomplex entstehen kann. Es konnte während der Reaktionszeit ein Farbumschlag von hellbraun nach hellgelb beobachtet werden, und das Rohprodukt fiel als beiger Feststoff aus. Das Produkt konnte nach Entfernen des Lösungsmittels in 44 % Ausbeute erhalten werden.

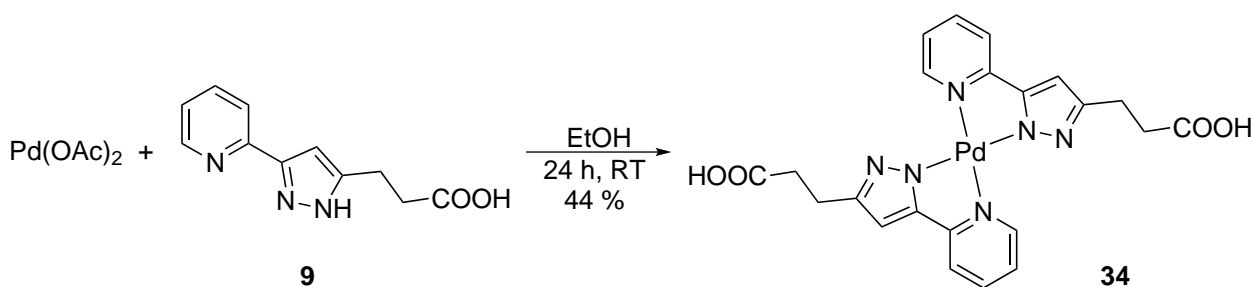
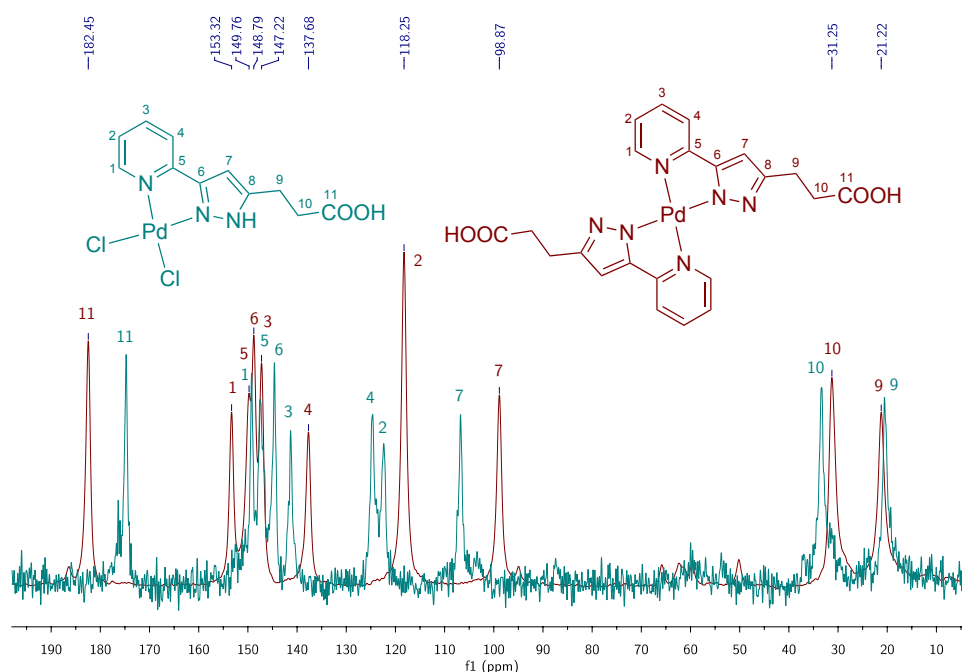


Abbildung 3.65: Synthese von Komplex **34**.

Abbildung 3.66: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von Komplex **33** und **34**.

Dieser Komplex war, genau wie Komplex **33**, nicht in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich und wurde daher durch Festkörper-NMR-Analytik untersucht. In Abbildung 3.66 ist ein Vergleich des zuvor diskutierten Komplex **33** mit Komplex **34** zu sehen. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome sowie des Carboxylkohlenstoffs unterscheiden sich deutlich voneinander. Auch im Vergleich mit dem freien Liganden **9** lässt sich eine Verschiebung der Signale erkennen, so dass die Synthese eines Komplexes bestätigt werden kann. Nicht eindeutig ist jedoch, welche Koordinationsumgebung tatsächlich am Palladium zu finden ist. Die Elementaranalyse in Tabelle 3.7 zeigt, dass zwei Moleküle Ligand koordiniert sein müssen. Mit nur einem Liganden **9** am Palladium wäre der Stickstoffanteil viel zu gering. Ob zusätzlich auch eine Deprotonierung der Carboxylgruppen stattgefunden hat, kann nicht genau gesagt werden, da von der Verbindung keine Kristalle zur Röntgenstrukturanalytik erhalten werden konnten.

Tabelle 3.7: Elementaranalyse von Komplex **34**.

| Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4\text{Pd} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$ (565.88 g/mol): | | | |
|--|-----------|----------|-----------|
| theor.: | C 46.70 % | H 4.10 % | N 14.85 % |
| exp.: | C 46.46 % | H 3.95 % | N 15.20 % |

3.5 Synthese der Rutheniumkomplexe

Neben Palladium wurde Ruthenium als zweites Metallzentrum zur Komplexierung der synthetisierten Liganden gewählt, da seine Metallkomplexe bei einer Vielzahl von Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt werden. Naota *et al.*^[101] berichten in einem Übersichtsartikel von 1998 von der vielseitigen Verwendbarkeit des Metalls. Zum einen kann Ruthenium in Hydrierungsreaktionen mit Wasserstoff, wie z.B. der Hydrierung von CO₂, oder auch bei Transferhydrierungen eingesetzt werden, zum anderen dienen Rutheniumkomplexe auch als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen. Weitere Einsatzgebiete sind Isomerisierungsreaktionen und nucleophile Additionen. Nachdem Komplexierungsversuche mit Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)dichlorid und Tetrakis(trimethylphosphan)ruthenium(II)dichlorid als Rutheniumvorstufen mit den in dieser Arbeit synthetisierten Liganden gescheitert sind, fiel die Wahl auf drei andere Ruthenium(II)komplexe.

3.5.1 Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid als Komplexvorstufe

Der erste verwendete Rutheniumprecursor ist Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)-chlorid, synthetisiert nach der Literaturvorschrift von Stephenson *et al.*^[102] Dieser Komplex ist in sehr guten Ausbeuten aus dem kommerziell erhältlichen Ruthenium(III)chlorid, Triphenylphosphan und Formaldehyd herstellbar. Zudem ist er nicht luftempfindlich und somit leicht zu handhaben. In der Literatur sind einige Beispiele zu finden, in denen der Komplex als Katalysator eingesetzt wird, so z.B. die Transferhydrierung von Enonen zu gesättigten Ketonen,^[103] die Transferhydrierung von Benzaldehyd^[104] oder auch die Hydrierung von CO₂.^[105] Neben den Hydrierungen wurde auch über Isomerisierungsreaktionen von Olefinen,^[106] Kreuzkupplungsreaktionen^[107] oder Additionen von Aldehyden an Diene berichtet.^[108, 109]

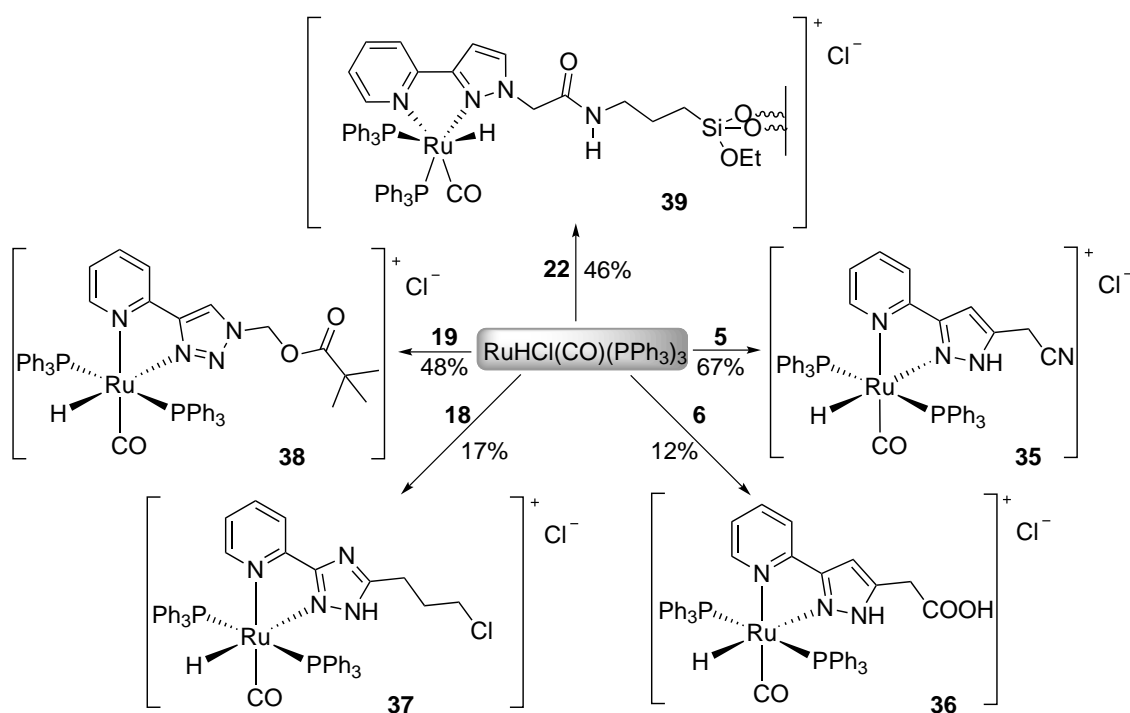


Abbildung 3.67: Übersicht über die synthetisierten Rutheniumcarbonylhydrido-Komplexe.

Für die Synthese der Komplexe wurden der Precursor und der entsprechende Ligand in einem äquimolaren Verhältnis getrennt in trockenem, entgastem Dichlormethan gelöst und danach zusammen bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandenen Komplexe zeigten unterschiedliches Lösungsverhalten und waren nur teilweise in Dichlormethan löslich. War der Komplex unlöslich, wurde er abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und am Vakuum getrocknet. War der Komplex löslich, wurde das Lösungsmittel teilweise entfernt und ein Kristallisationsversuch unternommen. Die Ausbeuten der Reaktionen liegen zwischen 12 und 67 %. Eine Übersicht über die synthetisierten Komplexe ist in Abbildung 3.67 dargestellt. Die Komplexsynthese mit den Liganden Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)pyrazol-1-yl)acetat (**1**) und 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure (**9**) war nicht erfolgreich.

Von zwei Verbindungen, Komplexen **36** und **37**, konnten Einkristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalytik geeignet waren. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 3.68 dargestellt. Es fällt auf, dass in Komplex **36** die Carboxylgruppe des Liganden verestert wurde. Dies geschah während der Kristallisation aus Methanol, da der Komplex in Methanol leicht erwärmt werden musste, damit er vollständig gelöst vorlag.

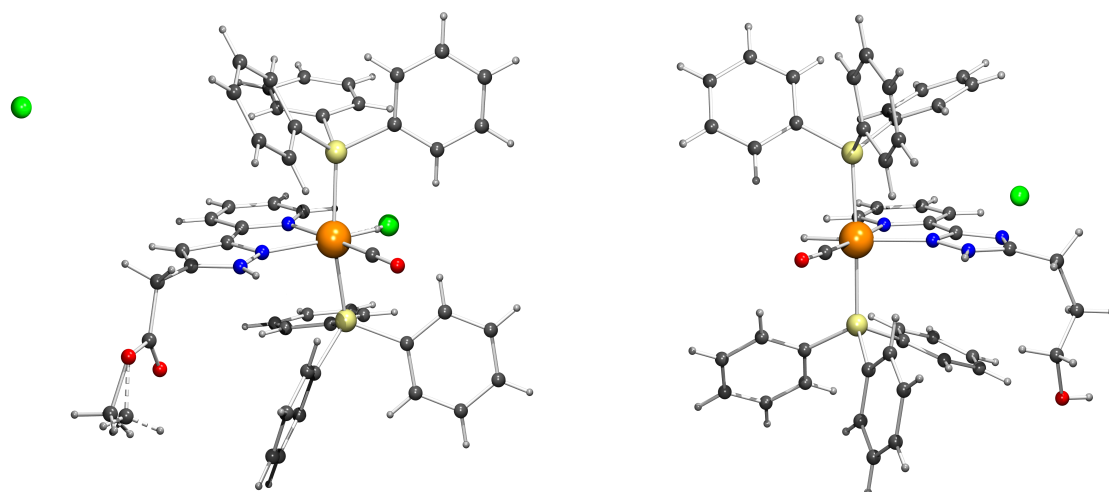
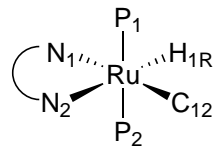


Abbildung 3.68: Kristallstrukturen von Komplex **36** (links) und **37** (rechts).

Komplex **36** kristallisiert in farblosen Plättchen in der Raumgruppe P-1, Komplex **37** in gelben Prismen der Raumgruppe C2/c. Neben der Raumgruppe gibt es einen grundlegenden Unterschied zwischen den beiden Strukturen: während im Kristallgitter von **36** das freie Chloridion sehr nah am Ruthenium neben dem Hydridion lokalisiert werden kann, ist es im Komplex **37** weit von Ruthenium entfernt. Die Kristallstruktur von **36** zeigt an dieser Position eine Fehlordnung von 4 %, das bedeutet, dass zu 4 % eine Ru-Cl-Bindung gefunden wird, und zu 96 % eine Ru-H-Bindung. Diese Fehlordnung ist nur aufgrund der hohen Elektronendichte des Chlorids nachweisbar. Wäre das Verhältnis umgekehrt, könnte die Ru-H-Bindung durch die geringe Elektronendichte des Hydrids nicht nachgewiesen werden.

Um die Bindungslängen besser vergleichen zu können, sind sie in Tabelle 3.8 aufgeführt. Die schematische Darstellung der Komplexe ist entsprechend der Kristallstruktur in Abbildung 3.68 gezeigt.

Tabelle 3.8: Vergleich der Bindungslängen der Komplexe **36** und **37**.

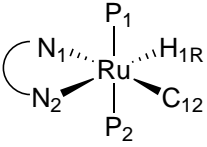
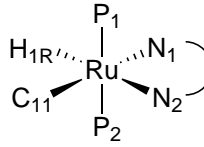
| | Bindungslängen [Å] | Komplex 36 | Komplex 37 |
|---|---|-------------------|-------------------|
|  | Ru - N ₁ | 2.148 | 2.161 |
| | Ru - N ₂ | 2.162 | 2.199 |
| | Ru - C ₁₁ bzw. C ₁₂ | 1.858 | 1.845 |
| | Ru - P ₁ | 2.350 | 2.355 |
| | Ru - P ₂ | 2.348 | 2.355 |
| | Ru - H _{1R} | 1.52 | 1.63 |
| | Ru - Cl | 2.346 | - |

Die Bindungslängen der beiden Triphenylphosphanliganden zu Ruthenium sind sowohl innerhalb eines Komplexes, wie auch im Vergleich der beiden Komplexe fast identisch lang. Ebenso verhält es sich mit dem Abstand des Kohlenstoffmonoxidliganden. Der Unterschied zwischen **36** und **37** beträgt hier nur 0.013 Å. In beiden Komplexen ist der Bindungsabstand des Pyridinstickstoffes zu Ruthenium kürzer als der des Pyrazol- bzw. Triazolstickstoffes. In Komplex **36** ist das hydridische Wasserstoffion um 0.11 Å näher am Metallzentrum als in Komplex **37**.

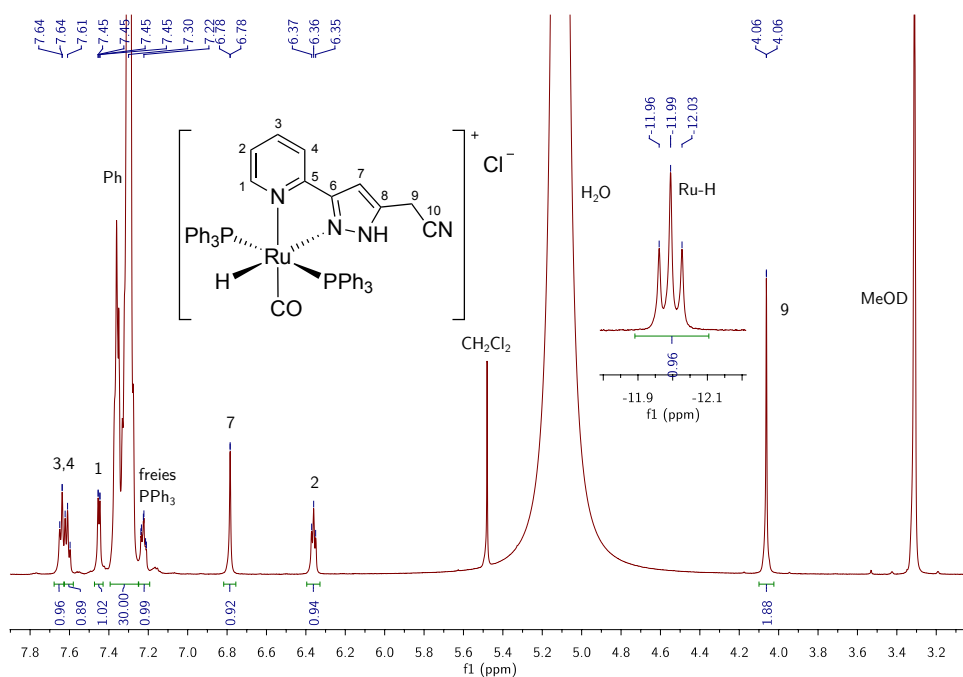
Beim Vergleich der Kristallstrukturen in Abbildung 3.68 fällt auf, dass die Oktaederstruktur in Komplex **36** deutlich verzerrt ist, in Komplex **37** scheint kaum eine Abweichung vom idealen Oktaeder stattzufinden. Diese Beobachtung bestätigt sich in den gefundenen Winkeln (Tabelle 3.9).

Die Abweichung vom idealen 90°-Winkel zwischen den Phosphoratomen an der oberen und unteren Spitze des Oktaeders zu den vier „Ecken“ N₁, N₂, H_{1R} und C₁₁ bzw. C₁₂ in der Ebene des Rutheniums beträgt in Komplex **36** bis zu 8.5°, in Komplex **37** jedoch maximal 2.8°. Die Winkel in der Ebene sind aufgrund des Chelatliganden verzerrt. Der ideale Winkel für den Fünfring, den der Pyrazolyl- bzw. Triazolylpyridinligand mit Ruthenium bildet, beträgt 108°. Wegen der Größe des Rutheniums weicht dieser mit jeweils 74.9° stark davon ab. Durch diesen stark verkleinerten Winkel ist der Winkel zwischen N₂, Ruthenium und C₁₁bzw. C₁₂ deutlich vergrößert. Dies lässt sich zusätzlich durch den großen sterischen Anspruch des Triphenylphosphanliganden erklären. Durch den größeren Winkel tritt keine räumliche Behinderung zwischen den Phenylgruppen und den Chloralkyl- bzw. Alkylestergruppen der Liganden **6** und **18** auf.

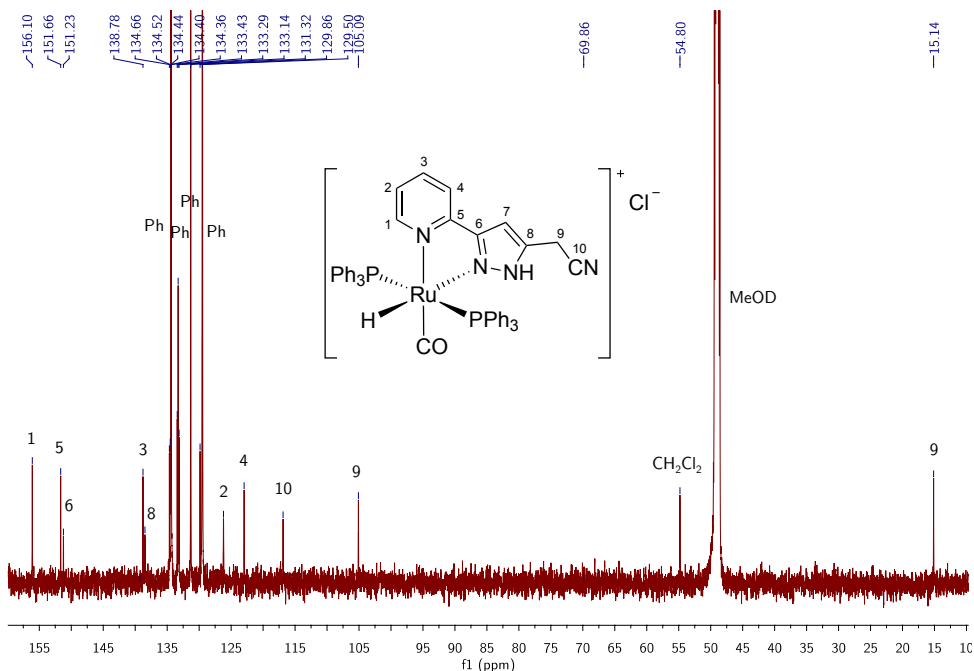
Tabelle 3.9: Vergleich der Bindungswinkel der Komplexe **36** und **37**.

| | Bindungswinkel [°] | Komplex 36 | Komplex 37 |
|--|---|-------------------|-------------------|
|  36 | P ₁ - Ru - N ₁ | 90.1 | 89.4 |
| | P ₁ - Ru - N ₂ | 96.7 | 90.8 |
| | P ₁ - Ru - H _{1R} | 81.5 | 87.2 |
| | P ₁ - Ru - C ₁₁ bzw. C ₁₂ | 89.4 | 90.9 |
| | P ₂ - Ru - N ₁ | 90.1 | 89.3 |
| | P ₂ - Ru - N ₂ | 96.0 | 91.9 |
| | P ₂ - Ru - H _{1R} | 85.5 | 89.7 |
| | P ₂ - Ru - C ₁₁ bzw. C ₁₂ | 91.0 | 90.1 |
| | H _{1R} - Ru - N ₁ | 92.9 | 89.2 |
| | H _{1R} - Ru - C ₁₁ bzw. C ₁₂ | 89.4 | 84.9 |
| | N ₂ - Ru - N ₁ | 74.9 | 74.9 |
| | N ₂ - Ru - C ₁₁ bzw. C ₁₂ | 102.7 | 111.0 |
| | P ₁ - Ru - P ₂ | 166.9 | 176.6 |
| | N ₂ - Ru - H _{1R} | 167.7 | 164.0 |
| | N ₁ - Ru - C ₁₁ bzw. C ₁₂ | 177.5 | 174.0 |
|  37 | | | |

Die NMR-Analytik der Hydridocarbonylrutheniumkomplexe soll exemplarisch an den Spektren von Komplex **35** dargestellt werden. In Abbildung 3.69 ist das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zu sehen. Das charakteristische Signal der Ruthenium-Hydrid-Bindung ist im Hochfeldbereich des Spektrums bei -11.99 ppm zu finden. Das Signal des Precursors liegt bei -7.51 ppm,^[110] ist also deutlich weiter tiefelfeldverschoben. Zusätzlich treten im Precursor zwei Triplets für den hydridischen Wasserstoff auf, da hier die Phosphorliganden entweder cis oder trans zum Hydrid stehen können. Wie die dargestellten Röntgenstrukturen zeigen, ist dies hier wegen des sterischen Anspruches der Triphenylphosphane nicht mehr möglich. Die Signale wurden unter Berücksichtigung eines C,H-Cosy-Spektrums zugeordnet. Im Vergleich mit dem freien Liganden fällt eine Hochfeldverschiebung um bis zu 1.25 ppm durch die Koordination auf.

Abbildung 3.69: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **35**.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 3.70) sind die Signale im Verhältnis zum freien Liganden zwischen 7.7 ppm tieffeld- und 4.8 ppm hochfeldverschoben. Der überwiegende Teil zeigt hierbei die Verschiebung ins tiefere Feld, lediglich die chemischen Verschiebungen von C₈, C₉ und C₁₀ zeigen kleinere Werte.

Abbildung 3.70: ¹³C-NMR-Spektrum von Komplex **35**.

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt zwei Signale. Die chemische Verschiebung der Phosphangruppen, die an den Komplex gebunden sind, beträgt 45.73 ppm. In Lösung diffundiert ein geringer Prozentsatz an Phosphanliganden jedoch ab, so dass ein zusätzliches Signal bei -5.83 ppm zu beobachten ist.

3.5.2 Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid als Komplexvorstufe

Die nächste Gruppe von Rutheniumkomplexen basiert auf Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid. Der Ausgangskomplex ist nach der Literaturvorschrift von Dulière *et al.*^[111] aus Ruthenium(III)-chlorid durch Refluxieren in DMSO für 10 min, Aufkonzentrieren der Lösung und Fällern des Produktes mit Aceton in sehr guten Ausbeuten zugänglich. Auch dieser Precursor ist unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Wasser. DMSO ist in dieser Vorstufe zu 80 % über das Schwefelatom an Ruthenium koordiniert, nur ca. 20 % koordiniert über das Sauerstoffatom.

Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid kann ebenfalls bereits als Katalysator für verschiedene Reaktionen eingesetzt werden. In der Literatur findet man Alkylierungsreaktionen wie z.B. β -Alkylierungen von sekundären Alkoholen^[112] oder auch α -Alkylierungen von Ketonen.^[113] Die Aktivität als Katalysator für die Beckmann-Umlagerung von Oximen zu primären Aminen^[114] wird ebenso belegt wie die Nutzung als Katalysator für Oxidations-^[115, 116] oder Metathesereaktionen.^[117]

Zur Komplexierung der in dieser Arbeit vorgestellten Liganden wurden diese im äquimolaren Verhältnis zum Rutheniumprecursor getrennt in trockenem Methanol gelöst, zusammengegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde durch Auskristallisation bzw. Ausfällung erhalten. Die Ausbeuten für diese Komplexe lagen zwischen 10 und 69 %. Eine Übersicht über die erfolgreich synthetisierten Komplexe ist in Abbildung 3.71 dargestellt. Die Synthese mit den Liganden **9** und **18** führte nicht zum gewünschten Komplex.

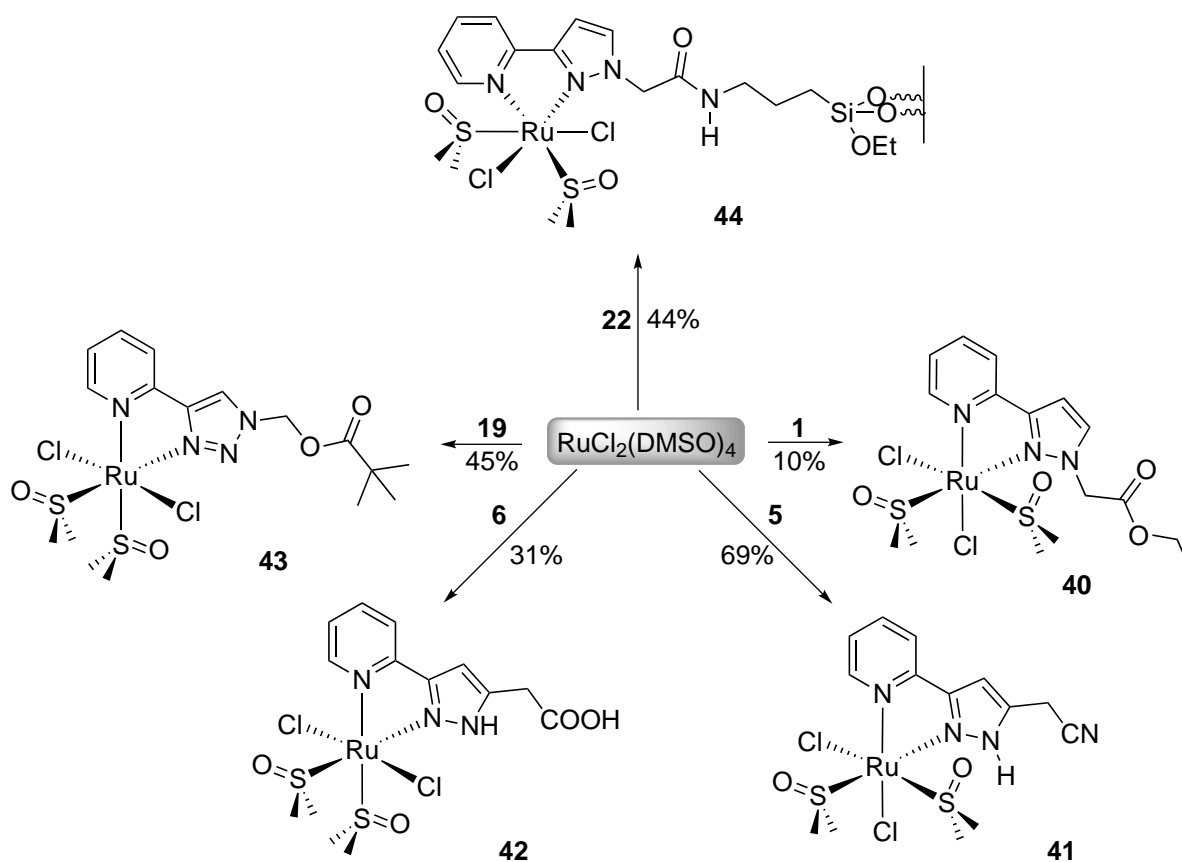


Abbildung 3.71: Übersicht über die synthetisierten Ruthenium-DMSO-Komplexe.

Auch in der Gruppe der Ruthenium-DMSO-Komplexe konnten zwei Kristallstrukturen erhalten werden (Abbildung 3.72). Komplex **40** kristallisiert in gelben Nadeln in der Raumgruppe $P2_1$, Komplex **42** in roten Kristallen in der Raumgruppe $P1$. Die Strukturen von Komplex **40** und **42** zeigen einen wesentlichen Unterschied. In der Festkörperstruktur von Komplex **40** steht ein Chloridoligand in *trans*-Position zum Pyridinring, in Komplex **42** stehen beiden Stickstoffen DMSO-Liganden gegenüber. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der größere sterische Anspruch, den Ligand **1** durch die Substitution am Pyrazolstickstoff im Verhältnis zu Ligand **6** besitzt. Die DMSO-Liganden sind in beiden Komplexen über das Schwefelatom an Ruthenium koordiniert.

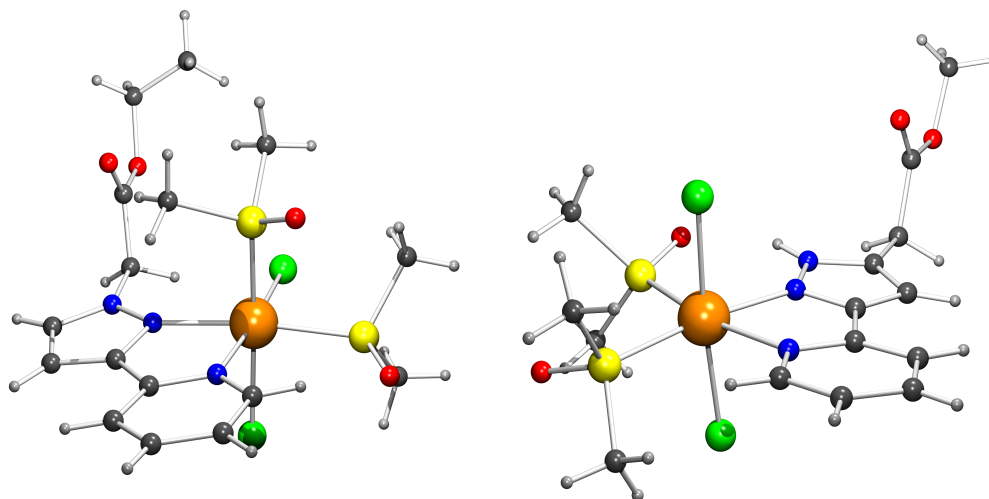
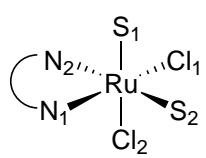
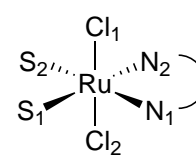


Abbildung 3.72: Kristallstrukturen von Komplex **40** und **42**.

Ein Vergleich der Bindungslängen ist in Tabelle 3.10 dargestellt. Die schematische Darstellung ist entsprechend der Darstellung der Kristallstrukturen in Abbildung 3.72 gezeigt.

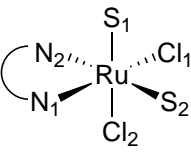
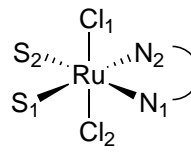
Tabelle 3.10: Vergleich der Bindungslängen der Komplexe **40** und **42**.

| Bindungslängen [Å] | | Komplex 40 | Komplex 42 |
|--|----------------------|-------------------|-------------------|
|  <p>40</p> | Ru - N ₁ | 2.072 | 2.158 |
| | Ru - N ₂ | 2.090 | 2.073 |
| | Ru - Cl ₁ | 2.424 | 2.404 |
| | Ru - Cl ₂ | 2.442 | 2.402 |
| | Ru - S ₁ | 2.244 | 2.273 |
| | Ru - S ₂ | 2.293 | 2.255 |
| | | | |
|  <p>42</p> | | | |

Im direkten Vergleich fällt auf, dass die *trans*-Effekte der unterschiedlichen Liganden starke Effekte auf die Bindungslängen haben. So ist die Bindung zwischen Ruthenium und dem Stickstoff des Pyridinrings in Komplex **40** um 0.086 Å verkürzt im Verhältnis zu Komplex **42**, was durch den deutlich stärkeren

trans-Effekt des DMSO-Liganden im Vergleich zum Chloridoliganden erklärbar ist. Die gleiche Beobachtung kann auch für die Bindung zwischen Ruthenium und Cl₂ gemacht werden, wenn auch hier mit einem Unterschied von 0.040 Å nicht so stark ausgeprägt. Die Bindungslänge zwischen Ruthenium und dem Pyrazolstickstoff ist in beiden Komplexen etwa gleich, der Pyrazolring steht auch jeweils *trans* zu einem DMSO-Liganden. Vergleicht man die *trans*-Effekte des Pyridins, des Pyrazols und des Chloridoliganden, so kann folgende Reihenfolge gefunden werden: Pyrazol > Pyridin > Chlorid. Dies wird anhand der Bindungslängen zwischen Ruthenium und den beiden DMSO-Liganden, sowie der Bindungslänge zwischen Ruthenium und Cl₁ deutlich. Die Unterschiede betragen hier zwischen 0.020 und 0.038 Å.

Tabelle 3.11: Vergleich der Bindungswinkel der Komplexe **40** und **42**.

| | Bindungswinkel [°] | Komplex 40 | Komplex 42 |
|---|--|-------------------|-------------------|
|  40 | S ₁ - Ru - N ₁ | 88.5 | 101.2 |
| | S ₁ - Ru - N ₂ | 93.3 | 172.9 |
| | S ₁ - Ru - Cl ₁ | 93.0 | 93.0 |
| | S ₁ - Ru - S ₂ | 93.2 | 91.5 |
| | Cl ₂ - Ru - N ₁ | 86.6 | 87.7 |
| | Cl ₂ - Ru - N ₂ | 84.9 | 84.7 |
| | Cl ₂ - Ru - Cl ₁ | 91.8 | 174.5 |
| | Cl ₂ - Ru - S ₂ | 88.4 | 93.0 |
| | Cl ₁ - Ru - S ₂ | 85.9 | 91.8 |
| | Cl ₁ - Ru - N ₂ | 97.0 | 92.3 |
| | N ₁ - Ru - S ₂ | 99.2 | 167.3 |
| | N ₁ - Ru - N ₂ | 77.7 | 74.5 |
| | N ₁ - Ru - Cl ₁ | 174.5 | 87.0 |
| | N ₂ - Ru - S ₂ | 172.7 | 92.9 |
| | S ₁ - Ru - Cl ₂ | 175.1 | 89.6 |
| | | | |
|  42 | | | |

Die in Tabelle 3.11 dargestellten Bindungswinkel zeigen, dass in beiden Komplexen, wie bereits in den in Kapitel 3.5.1 dargestellten Kristallstrukturen, der durch Ruthenium und den Pyrazolylpyridinliganden gebildete Fünfring am Ruthenium keinen idealen Winkel von 108° zeigt, sondern dieser aufgrund der Größe des Rutheniums auf 77.7° bzw. 74.5° verkleinert ist.

In Komplex **40** ist die Oktaederstruktur nicht sehr stark verzerrt. Lediglich die Winkel zwischen N₂ und Cl₁ sowie zwischen N₁ und S₂ sind durch den sterischen Anspruch des *N*-substituierten Pyrazols bzw. der Methylgruppen des DMSO vergrößert. Auch die Achsen der *trans*-ständigen Liganden sind mit einer maximalen Abweichung von 7.3° relativ linear.

Die Oktaederstruktur in Komplex **42** ist dagegen stärker verzerrt. Die Winkel der *trans*-ständigen Liganden weichen um bis zu 12.7° vom idealen 180°-Winkel ab. Auch hier macht sich der sterische Anspruch der Methylgruppen der DMSO-Liganden in einer Verkleinerung des Winkels zwischen Cl₂ und N₂ auf 84.7° bemerkbar.

Im Gegensatz zur Struktur im Festkörper ist die Konfiguration um das Zentralmetall in Lösung nicht fixiert. Dies zeigen die hier exemplarisch für die Ruthenium-DMSO-Komplexe diskutierten NMR-Spektren von Komplex **40**. In den NMR-Spektren ist ein doppelter Signalsatz vorhanden, der das Hauptisomer im Verhältnis von 1 : 0.4 Molekülen Nebenisomer zeigt. Die Signale sind mit Index „a“ für das Hauptisomer und „b“ für das Nebenisomer gekennzeichnet.

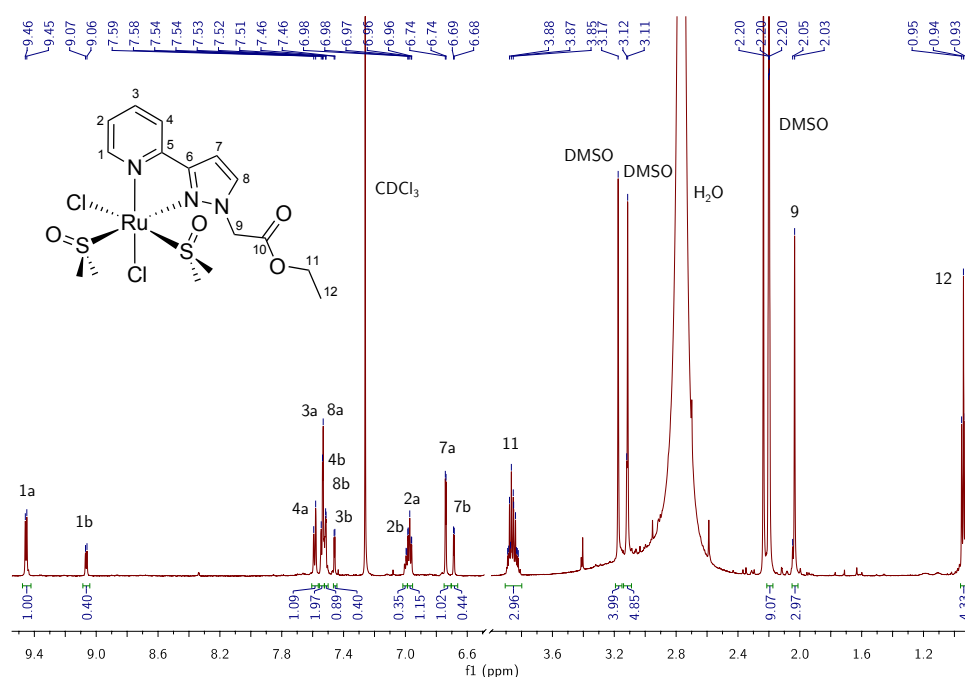
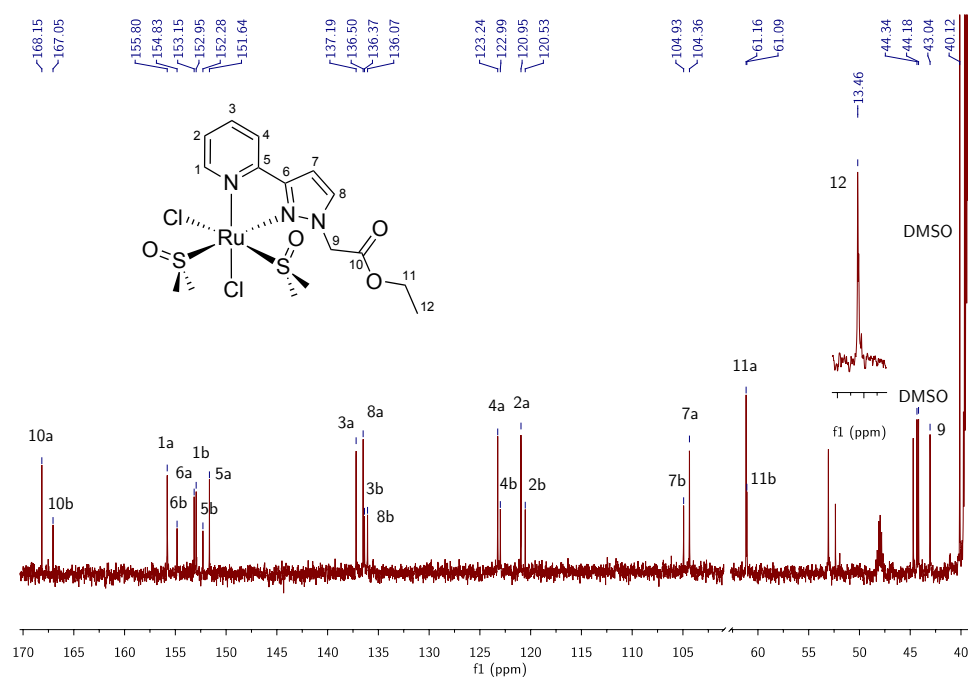


Abbildung 3.73: ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **40**.

Zur besseren Übersicht ist der Bereich zwischen 3.7 und 6.6 ppm des in Abbildung 3.73 dargestellten Spektrums ausgeblendet worden, da hier keine Signale des Komplexes zu finden sind. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen wurde mit Hilfe eines C,H-COSY-Spektrums durchgeführt. Die wahrscheinlichste Konfiguration des Hauptisomers ergibt sich aus der erhaltenen Kristallstruktur und ist auch im Spektrum dargestellt. Eine denkbare Konfiguration des Nebenisomers ist die für Komplex **42** gefundene Struktur mit zwei *trans*-ständigen Chloridoliganden. Dies würde auch die sehr großen Unterschiede für H₁ erklären, da der Effekt einer stärkeren Bindung des Pyridinringes an Ruthenium hier sicherlich am größten ausgeprägt ist. Dass eine unterschiedliche Konfiguration am Ruthenium vorhanden sein muss, belegt auch die Aufspaltung der Methylgruppen des DMSO. Wäre nur ein Isomer vorhanden, sollten auch nur zwei unterschiedliche Signale für die Methylgruppen vorhanden sein.

Das gleiche Ergebnis kann aus der Auswertung des ¹³C-NMR-Spektrums gezogen werden. In Abbildung 3.74 ist ebenfalls ein Bereich ausgespart, um eine bessere Übersicht im Spektrum zu gewährleisten. Im Bereich zwischen 65 und 102 ppm sind keine Signale des Komplexes vorhanden. Auch in diesem Spektrum zeigt sich die ausnahmslose Verdoppelung aller Signale.

Abbildung 3.74: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **40**.

3.5.3 Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)dimer als Komplexvorstufe

Als dritte Komplexvorstufe wurde Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)dimer verwendet. Dieser Rutheniumkomplex ist kommerziell erhältlich und bildet mit zweizähligen Stickstoffliganden kationische Komplexe aus. In dieser Arbeit besitzen alle mit dieser Vorstufe synthetisierten Komplexe Perchlorat als Gegenion. In der Literatur sind etliche Beispiele für die katalytischen Eigenschaften dieses Rutheniumkomplexes zu finden, so dient er als Katalysator für Isomerisierungs-,^[118] Additions-,^[119] Hydrierungs-^[120] oder auch Aminierungsreaktionen.^[121] Ebenfalls wird über den Einsatz bei Heck-Reaktionen,^[122] Oxidationen,^[123] Transferhydrierungen,^[124, 125] Cyclisierungen^[126] und oxidativen C-H-Alkenylierungen^[127, 128] berichtet.

Zur Synthese der Komplexe wurde zunächst das Dimer durch die Reaktion mit einem Äquivalent Silberperchlorat pro Rutheniumzentrum in trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur gespalten. Danach wurde das entstandene Salz vom Monomer abgetrennt, indem das Lösungsmittel entfernt wurde, der Rutheniumkomplex in trockenem Dichlormethan gelöst und abkanüliert wurde. Zu dieser Lösung wurde die Lösung des entsprechenden Liganden in äquimolarem Verhältnis gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Extraktion mit Eiswasser konnte das Produkt in einer Ausbeute zwischen 34 und 55 % erhalten werden. Eine Übersicht der hergestellten homogenen Ruthenium-Cymol-Komplexe ist in Abbildung 3.75, die der heterogenen Komplexe in Abbildung 3.76 dargestellt.

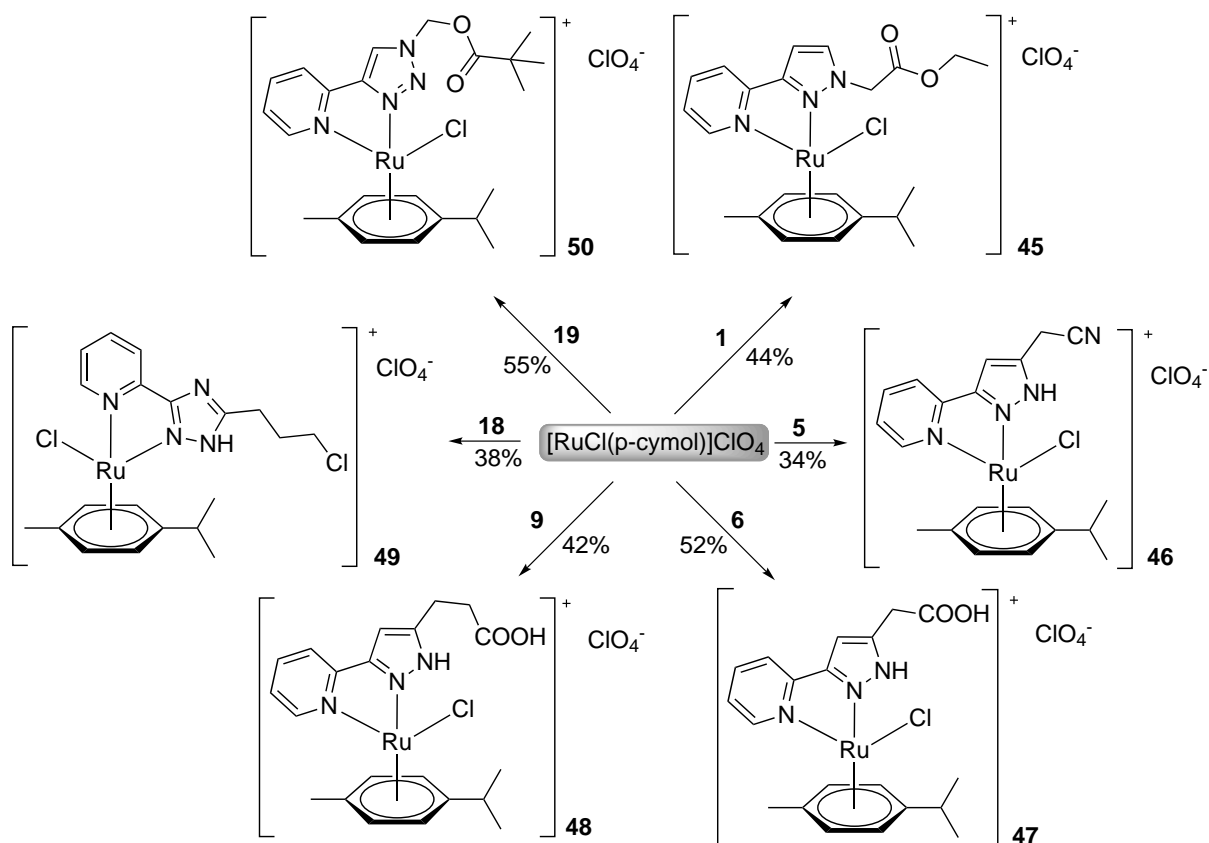


Abbildung 3.75: Übersicht über die homogenen Ruthenium-Cymol-Komplexe.

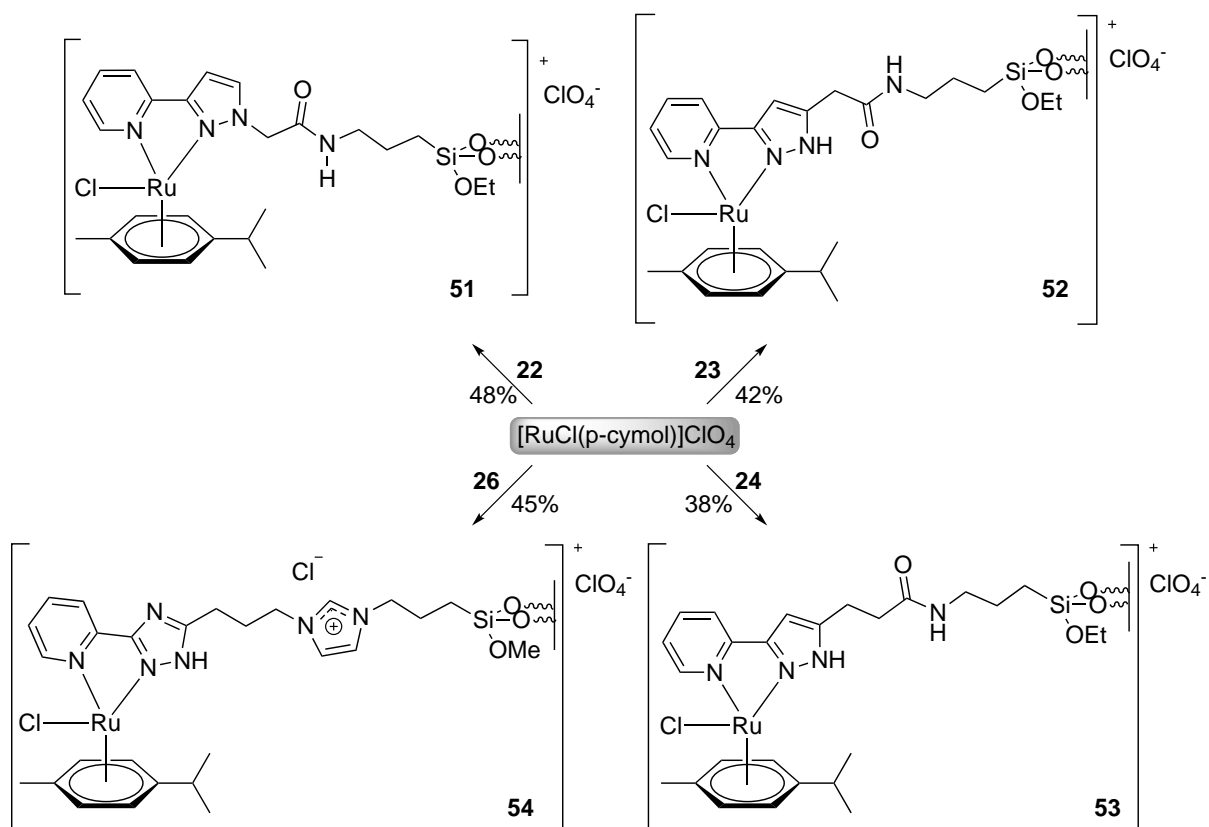


Abbildung 3.76: Übersicht über die heterogenen Ruthenium-Cymol-Komplexe.

Stellvertretend für diese Gruppe von Komplexen wird die NMR-Analytik des Komplexes **47** und dessen heterogenisierter Variante **52** diskutiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **47** ist in Abbildung 3.77, das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 3.78 dargestellt.

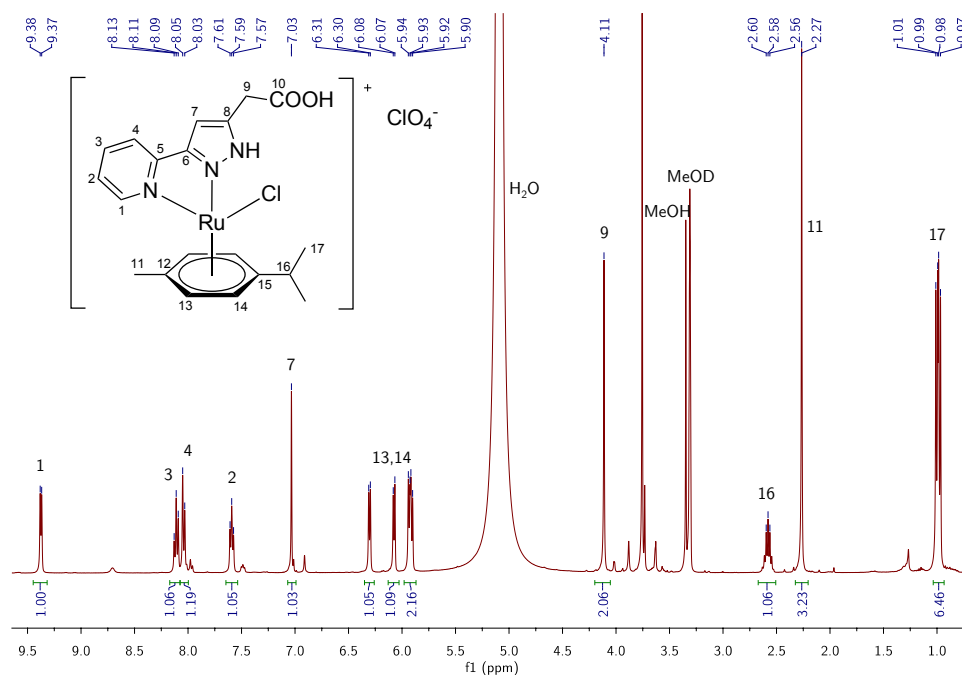


Abbildung 3.77: ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **47**.

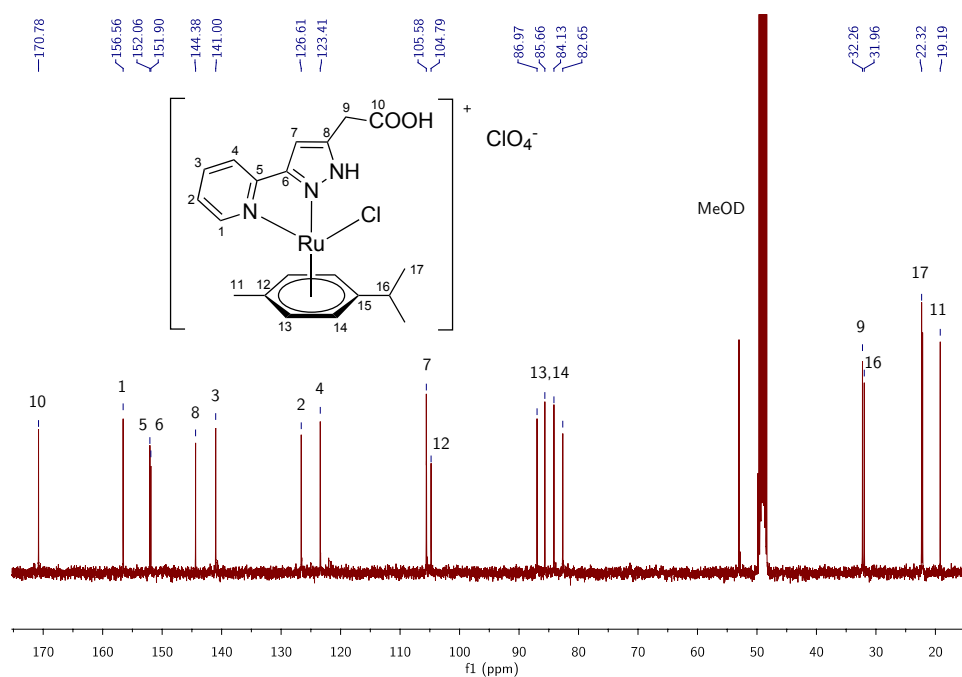


Abbildung 3.78: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **47**.

Im Vergleich mit dem freien Liganden **6** fällt die starke Tieffeldverschiebung von H_1 um 0.72 ppm durch die Koordination besonders auf. Zusätzlich hat sich die chemische Verschiebung von H_3 und H_4 um -0.1 ppm geändert. Das Signal für die Alkyleinheit H_9 ist um 0.38 ppm tieffeldverschoben. Dass die Komplexierung erfolgreich war, ist auch eindeutig an den Signalen des Cymolrings zu erkennen. Die vier Signale des Phenylrings befinden sich zwischen 5.9 und 6.3 ppm, die Methylgruppe H_{11} bei 2.27 ppm und die Signale der Isopropylgruppe bei 2.58 bzw. 0.99 ppm. Die chemischen Verschiebungen unterscheiden sich deutlich von den literaturbekannten Werten des Ausgangskomplexes Dichlorido(η^6 -para-cymol)ruthenium(II)dimer.^[129] Die aromatischen Signale sind um 0.6 - 1.0 ppm tieffeldverschoben, die aliphatischen Protonen zeigen eine Hochfeldverschiebung um bis zu 0.3 ppm.

Der größte Teil der Kohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt eine Tieffeldverschiebung im Vergleich mit dem freien Liganden. Diese beträgt bis zu 11 ppm und zeigt so eindeutig den Unterschied in der chemischen Umgebung durch die Komplexierung an Ruthenium. Auch die Signale des Cymol-Liganden sind deutlich tieffeldverschoben, setzt man sie ins Verhältnis zum Ausgangskomplex.

In Abbildung 3.79 sind das ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum von Komplex **52** und das ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **47** dargestellt. Die chemische Verschiebung der Signale stimmt überein, was belegt, dass auch der heterogenisierte Ligand an den Rutheniumprecursor komplexiert ist. Im Hochfeldbereich des Spektrums sind die typischen Signale des Kieselgellinkers bei 42, 20 und 9 ppm zu finden.

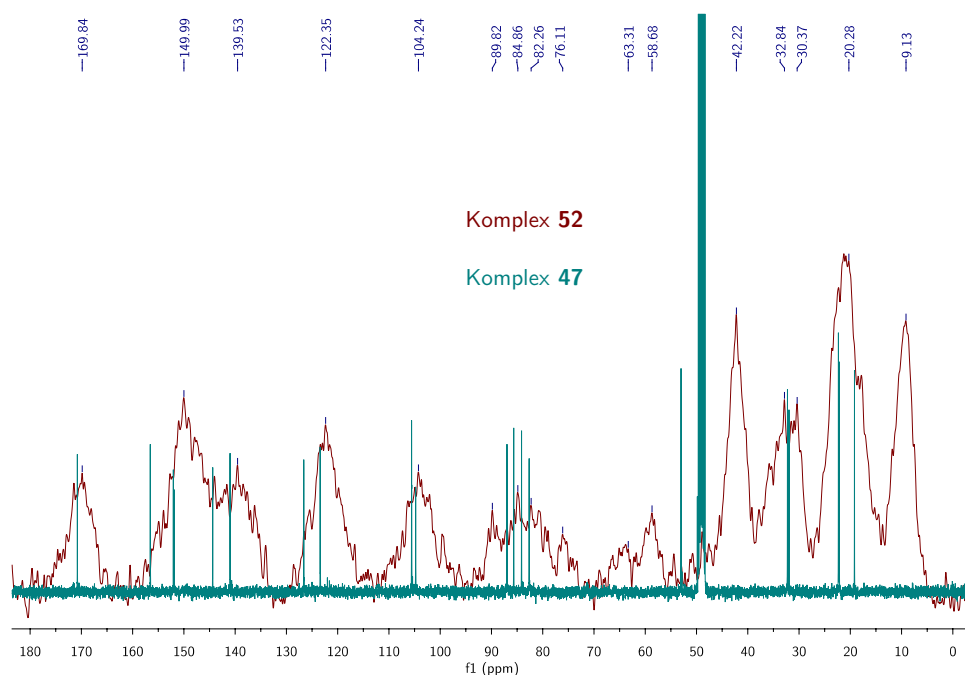


Abbildung 3.79: ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **52**.

3.6 Komplexe mit anderen Metallen

Neben den Palladium- und Rutheniumkomplexen wurde auch versucht, 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure (**9**) mit Metallen der ersten Übergangsmetallreihe zu komplexieren. Hierfür wurden die entsprechenden Acetate als Metallvorstufen ausgewählt, um zu sehen, ob während der Reaktion durch die Base eine Deprotonierung des Liganden stattfindet, und so eventuell zwei Liganden an die Metalle koordinieren, oder ob zusätzlich die Carboxylgruppe deprotoniert wird und so auch als Koordinationspartner für das Metallzentrum fungiert. Die getesteten Metallsalze waren Kupfer(I)acetat, Zink(II)acetat, Kobalt(III)acetat, Mangan(II)acetat und Nickel(II)acetat.

Zur Komplexierung wurde der Ligand in Ethanol heiß gelöst und mit einer Lösung der entsprechenden Metallvorstufe in Ethanol versetzt. Die Lösung wurde im Fall von Kupfer(I)acetat für 11 h refluxiert, im Fall der anderen Metallsalze für 24 h bei RT gerührt. Bei allen Versuchen bildete sich während der Reaktionszeit ein Niederschlag. Dieser war in allen Fällen sehr schlecht löslich, eignete sich somit nicht für eine NMR-Analytik in Lösung. Die Ausbeute der Versuche war so gering, dass nicht genügend Feststoff für eine Festkörper-NMR-Analytik zur Verfügung stand.

Eine Ausnahme bildet der entstandene Kupferkomplex **55**. Dieser konnte zur Kristallisation in Isopropanol gelöst werden, und nach mehreren Wochen entstanden wenige blaue Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalytik geeignet waren. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 3.80 gezeigt, der Komplex kristallisierte in der Raumgruppe $P2_1/n$.

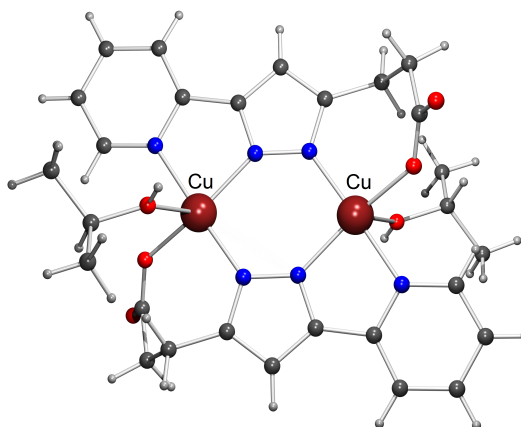


Abbildung 3.80: Kristallstruktur von Komplex **55**.

Die Kristallstruktur belegt, dass die Vermutung sowohl über die Deprotonierung des Pyrazols, als auch über die mögliche Koordination der Carboxylgruppe an das Metallion richtig war. Es bildet sich ein zweikerniger Cu(II)-Komplex aus, an den zusätzlich zwei Moleküle Isopropanol gebunden sind. Die Abstände der Stickstoffatome von den zentralen Kupferatomen sind sich sehr ähnlich. Das Pyridinstickstoffatom weist eine Bindungslänge zum Kupfer von 2.030 Å auf, die Pyrazolstickstoffatome von 1.993 bzw. 1.953 Å. Der Unterschied beträgt also jeweils 0.04 Å. Das Sauerstoffatom der Carboxylgruppe zeigt einen Abstand von 1.982 Å zum Kupfer, der Isopropanolligand von 2.390 Å.

Trotz des Erhaltens einer Kristallstruktur wurde diese Chemie nicht weiter verfolgt, da die Ausbeuten sehr gering waren und die Komplexe eine sehr schlechte Löslichkeit zeigten, was sowohl den möglichen Einsatz als Katalysator als auch die Wahrscheinlichkeit auf andere Kristallstrukturen in Frage stellt.

3.7 Katalyseexperimente

Um die Aktivität der synthetisierten Ruthenium- und Palladiumkomplexe zu testen wurden drei verschiedene katalytische Reaktionen ausgewählt. Als Testreaktion für die Palladiumkomplexe wurde eine Suzuki-Kupplung durchgeführt, die Rutheniumkomplexe sollten auf ihre Eignung als Hydrierkatalysatoren in der Hydrierung von CO_2 und der Transferhydrierung von Acetophenon geprüft werden.

3.7.1 Suzuki-Kupplung

Die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung zur Synthese von Biphenylderivaten oder Vinylaromaten ist in den letzten Jahrzehnten eine der meistgenutzten C-C-Kupplungsreaktionen geworden. Die Reaktion verläuft unter milden Reaktionsbedingungen, toleriert eine Vielzahl von funktionellen Gruppen und produziert keine toxischen Nebenprodukte. Diese Tatsachen sind Gründe für ihre Nutzung zur Herstellung von vielen Naturstoffen oder Pharmazeutika wie Antidepressiva oder Medikamenten gegen Bluthochdruck.^[130–132] Ein vereinfachter Mechanismus der Suzuki-Reaktion ist in Abbildung 3.81 dargestellt.^[133]

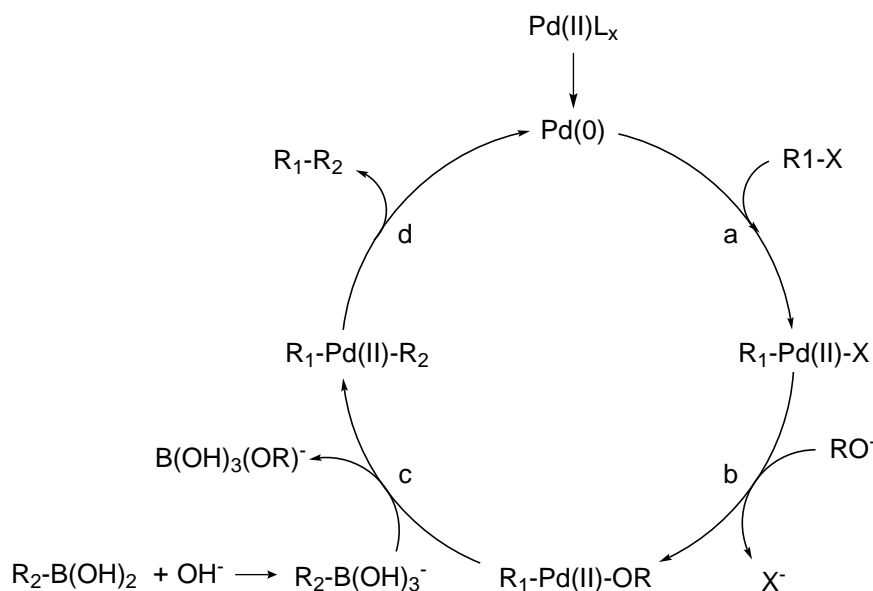


Abbildung 3.81: Vereinfachter Mechanismus der Suzuki-Kupplung.

Nach der Reduktion des Präkatalysators vom Palladium(II)komplex zum Palladium(0)komplex folgt im ersten Schritt (a) des Katalysezyklus die oxidative Addition des Arylhalogenids an Palladium. Der Austausch des Halogenids gegen eine Hydroxygruppe, bereitgestellt durch den basischen Co-Katalysator, im zweiten Schritt (b) vereinfacht die Transmetallierung (c). Diese wird zusätzlich durch die Reaktion des eingesetzten Borans mit dem Co-Katalysator zum Borat beschleunigt, da die primäre Addition des Borates an den Palladiumkomplex durch den stärkeren anionischen Charakter des organischen Restes R_2 vereinfacht wird. Der Katalysezyklus schließt sich durch die reduktive Eliminierung (d) des gekuppelten Produktes $\text{R}_1\text{-R}_2$.

Als Katalysatoren werden eine Vielzahl von Palladiumkomplexen eingesetzt. Der erste verwendete Katalysator war Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0). Allerdings konnten damals nur Halogenaromaten

mit sehr guter Abgangsgruppe wie Brom oder Iod gekuppelt werden. Heute dienen z.B. Palladacyclen mit Phosphor-, Schwefel oder Stickstoffatomen im Ring oder Palladiumkomplexe mit *N*-heterocyclischen Carbenen als aktive Katalysatoren für diese Kupplung.^[134] Als basischer Co-Katalysator werden Alkalicarbonat, -ethanolate oder -phosphate oder auch Natronlauge eingesetzt.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Suzuki-Kupplung von Phenylboronsäure mit einem Phenylhalogenid wurde in Dioxan mit Cäsiumcarbonat als Co-Katalysator durchgeführt. Es wurden zwei verschiedene Phenylhalogenide, Iodbenzol und Brombenzol, getestet. Als interner Standard zur Ausbeutebestimmung mittels GC-MS-Analytik wurde *n*-Decan zur Reaktionslösung zugesetzt. In Tabelle 3.12 sind die Ergebnisse der durchgeführten Katalysen zusammengefasst. Es sind die Ausbeuten nach 4 Stunden Reaktionszeit angegeben.

Tabelle 3.12: Suzuki-Kupplung mit **28-33** als Katalysator.

| Katalysator | Nr. | Ausbeute [%] | |
|--|-----------|--------------|-------|
| | | Ph-I | Ph-Br |
| $\text{PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{CH}_2\text{CN})$ | 28 | < 1 | < 1 |
| $\text{PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ | 29 | < 1 | < 1 |
| $\text{PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ | 30 | 1 | < 1 |
| $\text{PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{CH}_2\text{N}_3)$ | 31 | 14 | 1 |
| $\text{PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{O}^-\text{Et})_3)$ | 32 | 32 | 3 |
| $\text{PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$ | 33 | 32 | < 1 |

0.01 mmol Katalysator, 2 mmol Ph-B(OH)_2 , 2 mmol Ph-X ,
 4 mmol Cs_2CO_3 , 1 mmol *n*-Decan, 15 ml Dioxan,
 80 °C, 4 h

Im Vergleich mit literaturbekannten Katalysatoren wie z.B. Palladiumimidazol-Komplexen,^[135] die bereits nach 30 min 94 % Umsatz erreichen, zeigt keiner der hier eingesetzten Katalysatoren **28-33** eine hohe Aktivität. Auch nach 24 h Reaktionszeit ist nur ein maximaler Umsatz von 55 % mit Komplex **33** als Katalysator und Iodbenzol als Edukt zu beobachten. Der zeitliche Ausbeuteverlauf dieser Reaktion ist in Abbildung 3.82 dargestellt. Es ist, wie erwartet, ein starker Aktivitätsverlust zu beobachten, wenn statt Iodbenzol Brombenzol als Edukt eingesetzt wird.

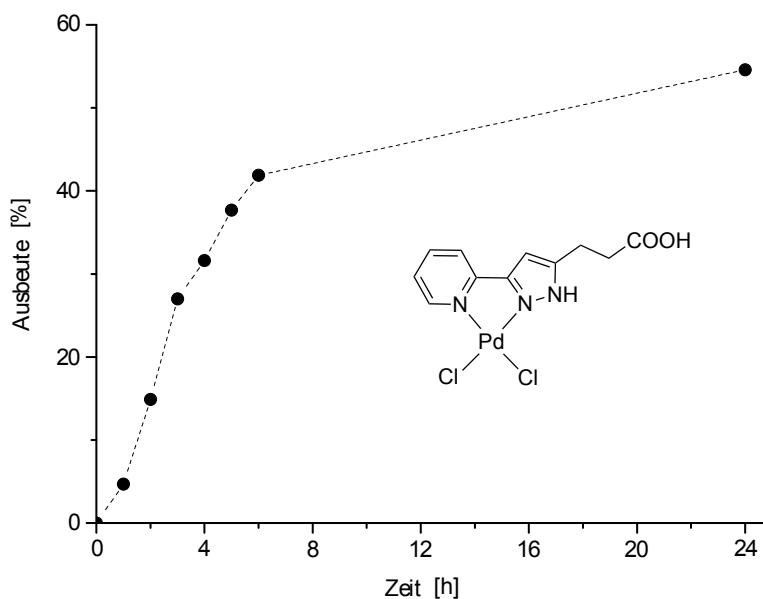


Abbildung 3.82: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der Suzuki-Kupplung mit Komplex **33** als Katalysator und Iodbenzol als Edukt.

Auch durch längere Reaktionszeiten würde sich kaum eine Verbesserung der Ausbeute erzielen lassen, da der Unterschied in der Ausbeute zwischen 6 und 24 h lediglich 13 % beträgt. Eine mögliche Ursache für geringe Aktivität ist die vielleicht nicht ausreichende Löslichkeit der Komplexe in Dioxan. Zudem sind die meisten sehr aktiven Suzuki-Katalysatoren Palladium(0)phosphankomplexe oder Palladium(II)carbenkomplexe. Für die Palladium(0)komplexe entfällt der erste Schritt der Reduktion des Metalls. Dieser ist bei den Palladium(II)carbenkomplexen durch die höhere Elektronendichte am Palladium stark vereinfacht.^[136, 137]

3.7.2 Transferhydrierung

Der Nobelpreis für Chemie ging 2001 an Ryoji Noyori u.a. für seine Arbeiten auf dem Gebiet der katalytischen, asymmetrischen Transferhydrierung von Carbonylverbindungen mit Hilfe von Alkoholen.^[1, 138, 139] Transferhydrierungen besitzen ein weites Anwendungsgebiet, die asymmetrische Variante wird unter anderem zur Synthese von pharmazeutisch wirksamen Molekülen wie L-DOPA zur Behandlung von Parkinson angewendet.^[2] Als Katalysatoren für diese Reaktion werden meist Ruthenium- oder Rhodiumkomplexe verwendet, als Liganden wurden im Arbeitskreis Thiel bereits erfolgreich bi- und tridentate Stickstoffdonorliganden getestet.^[53] Die Hydrierung von Ketonen kann auf drei verschiedenen Reaktionswegen erfolgen. Zum einen durch direkte Hydrierung mit molekularem Wasserstoff, durch bifunktionelle Metall-Ligand-Hydrierung oder durch Transferhydrierung mit Alkoholen. Ein vereinfachter Mechanismus der Transferhydrierung ist in Abbildung 3.83 dargestellt.^[139]

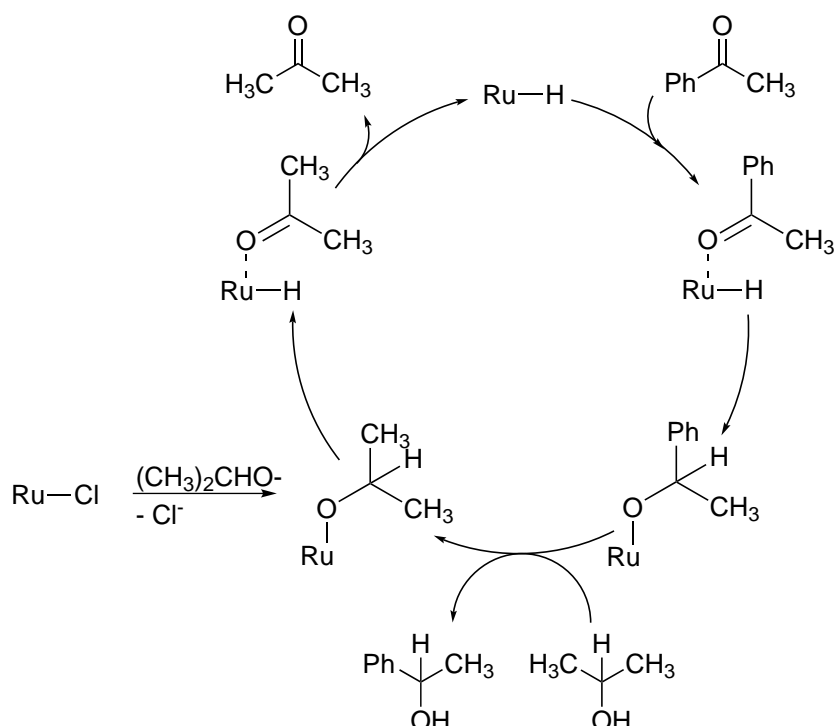


Abbildung 3.83: Vereinfachter Mechanismus der Transferhydrierung von Acetophenon mit 2-Propanol.

Nach dem initialen Austausch des Halogenidoliganden am Ruthenium gegen ein 2-Propanolat, das durch den basischen Co-Katalysator gebildet wurde, findet die Wasserstoffübertragung vom Alkohol an das Metallzentrum statt. Die Eliminierung des gebildeten Acetons führt zur Ruthenium-Hydrid-Zwischenstufe, an die sich das zu hydrierende Acetophenon anlagert. Die Wasserstoffübertragung an das Keton und der Austausch des gebildeten Alkohols durch 2-Propanol schließen den Katalysezyklus. Ein weiterer postulierter Mechanismus ist die Wasserstoffübertragung durch ein acides Proton des Liganden. Auch dieser Mechanismus wäre im Fall der hier eingesetzten Komplexe denkbar, da in den meisten Komplexen ein protonierter Pyrazol- bzw. Triazolring am Ruthenium komplexiert ist.

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der synthetisierten Rutheniumkomplexe wurden Acetophenon, Kalium-*tert*-butanolat und der entsprechende Katalysator in Isopropanol für 24 h bei 80 °C gerührt. Der Umsatz wurde durch GC-MS-Analytik bestimmt. Die Ausbeuten an 1-Phenylethanol nach 4 und nach 24 h sind in Tabelle 3.13 aufgeführt, der zeitliche Verlauf des Umsatzes ist in Abbildung 3.84 für die Ruthenium-Hydrid-Komplexe bzw. Ruthenium-DMSO-Komplexe und in Abbildung 3.85 für die Ruthenium-Cymol-Komplexe dargestellt.

Bei einem ersten Vergleich der zur Komplexsynthese eingesetzten Rutheniumvorstufen, Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid, Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid und Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)dimer, fällt auf, dass der Ruthenium-Hydrid-Komplex der mit Abstand aktivste dieser drei Komplexe ist und nach 4 h bereits 70 % Ausbeute liefert. Dies entspricht den Erwartungen, da die im Katalysezyklus notwendige Bildung einer Ruthenium-Hydrid-Zwischenstufe hier bereits im Ausgangskomplex gegeben ist. Die Aktivität der anderen zwei Präkomplexe ist vergleichbar. Innerhalb der Gruppe der Ruthenium-Hydrid-Komplexe verringert sich die Katalysatoraktivität durch die Koordination eines Azolpyridinliganden deutlich auf maximal 45 % nach 24 h. Durch die Koordination des Liganden wird aus dem zuvor neutralen Komplex ein kationischer Komplex. Dies verringert

Tabelle 3.13: Transferhydrierung von Acetophenon.

| Katalysator | Nr. | Ausbeute [%] nach 4 h | Ausbeute [%] nach 24 h |
|---|-----------|--------------------------|---------------------------|
| $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CN})]\text{Cl}$ | 35 | < 1 | 16 |
| $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{COOH})]\text{Cl}$ | 36 | 8 | 45 |
| $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ | 37 | 2 | 21 |
| $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ | | 70 | 99 |
| $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{COOEt})$ | 40 | 46 | 95 |
| $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CN})$ | 41 | 20 | 45 |
| $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3)$ | 44 | 32 | 42 |
| $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ | | 30 | 62 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{COOEt})]\text{ClO}_4$ | 45 | 6 | 15 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CN})]\text{ClO}_4$ | 46 | 15 | 32 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{COOH})]\text{ClO}_4$ | 47 | 15 | 90 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})]\text{ClO}_4$ | 48 | 83 | 99 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3)]\text{ClO}_4$ | 50 | 0 | 0 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3)]\text{ClO}_4$ | 51 | 0 | 0 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3)]\text{ClO}_4$ | 52 | 0 | 1 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3)]\text{ClO}_4$ | 53 | 0 | 0 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)]\text{ClO}_4$ | 54 | 0 | 1 |
| $[\text{RuCl}_2(\text{cymol})]_2$ | | 27 | 71 |

0.01 mmol Katalysator, 5 mmol Acetophenon, 0.3 mmol KO^tBu , 15 ml 2-Propanol, 80 °C, 4 h

natürlich die Elektronendichte am Ruthenium, so dass die Übertragung des Hydrids erschwert wird. In der Gruppe der Ruthenium-DMSO-Komplexe zeigt Komplex **40** eine Steigerung der Aktivität um 50 % im Vergleich zum Ausgangskomplex, **41** und der heterogenisierte Komplex **44** sind jeweils um ca. 30 % geringer in ihrer Aktivität. Der Aktivitätsverlust zwischen den Komplexen **40** und **44**, die den gleichen Liganden am Ruthenium besitzen, kann durch die Heterogenisierung erklärt werden. Durch die poröse Struktur des Trägermaterials sind einige der aktiven Metallzentren in Poren angelagert, die für Substratmoleküle nicht (mehr) zugänglich sind. Somit fallen sie als Katalysatoren für die Reaktion aus, d.h. dass die Konzentration an Ruthenium-Komplex im Material nicht der tatsächlichen Menge der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Katalysatoren entspricht. Der Unterschied zwischen **40** und **41** ist durch die höhere Elektronendichte am Ruthenium in Komplex **40** zu erklären. Der *N*-substituierte Ligand **1** besitzt durch die *N*-Funktionalisierung im Pyrazolring einen größeren +I-Effekt, so dass der initiale Schritt der Chloridabspaltung vereinfacht wird.

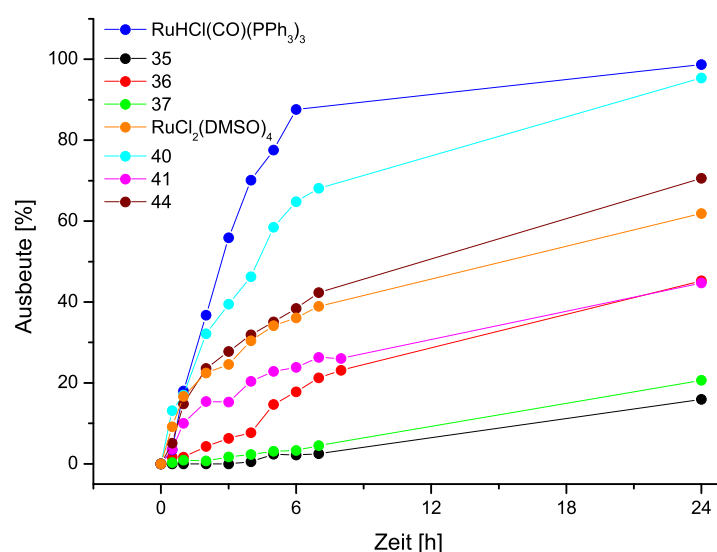


Abbildung 3.84: Ausbeuteverlauf der Transferhydrierung mit Ru-DMSO- und Ru-H-Komplexen.

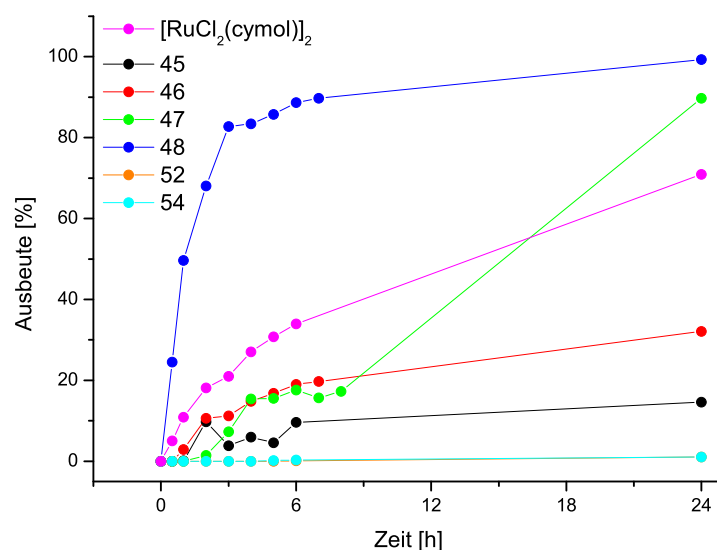


Abbildung 3.85: Ausbeuteverlauf der Transferhydrierung mit Ru-Cymol-Komplexen.

Die heterogenisierten Ruthenium-Cymol-Komplexe **51** - **54**, sowie **50** mit dem 1,2,3-Triazolylpyridinliganden **19** zeigen praktisch keine katalytische Aktivität in dieser Reaktion. Die Ursache hierfür kann wie oben bereits beschrieben wieder in der Heterogenisierung liegen. Die Komplexe **47** und **48** sind hingegen deutlich aktiver als der Ausgangskomplex.

3.7.3 CO₂-Hydrierung

Die Nutzung des am häufigsten auf der Erde vorkommenden C₁-Bausteins CO₂ ist seit Jahren ein großes Thema in der chemischen Forschung. Industriell wird Kohlenstoffdioxid bereits physikalisch, z.B. als Kohlensäure in der Getränkeindustrie, als Schutzgas bei Lebensmitteln, als Kältemittel oder in Feuerlöschern, und chemisch, z.B. in der Kolbe-Schmitt-Synthese von Salicylsäure oder der Harnstoffsynthese, genutzt.^[140] Die genutzte Menge an CO₂ als Chemierohstoff beträgt jedoch nur 0.5 % der weltweiten Emissionen. Eine Methode der Nutzung als Synthesebaustein ist die Hydrierung zu Ameisensäure (Abbildung 3.86). Zur Verlagerung des Gleichgewichts auf die Produktseite wird die entstandene Ameisensäure durch Reaktion mit einer Base gebunden. Die hier verwendete Base ist DBU, eine organische Base, die je Molekül bis zu 3 Moleküle Ameisensäure binden kann.

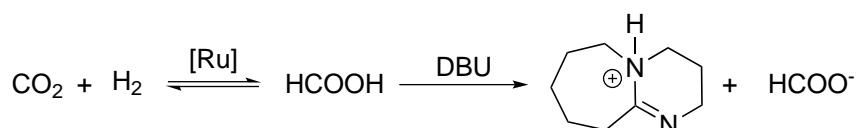


Abbildung 3.86: Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure.

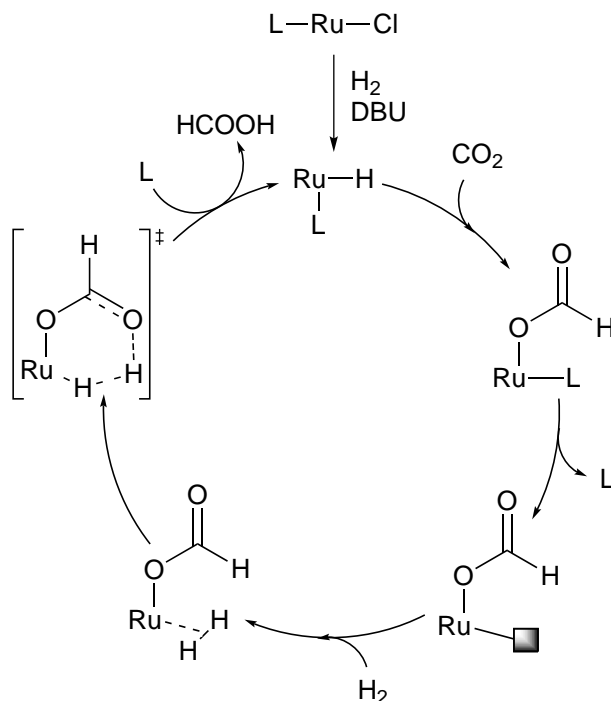


Abbildung 3.87: Vereinfachter Mechanismus der CO₂-Hydrierung.

Der postulierte Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.87 gezeigt. Der Austausch eines Chloridoliganden gegen ein Hydrid ist der initiale Schritt des Mechanismus. Die gebildete Salzsäure wird durch DBU

abgefangen. Darauf folgt die Insertion des Kohlenstoffdioxids in die Ru-H-Bindung und die Dissoziation eines Liganden L. Die nun freie Koordinationsstelle am Ruthenium wird durch ein Molekül Wasserstoff belegt. Der Katalysezyklus wird geschlossen, indem sich über einen sechsgliedrigen Übergangszustand Ameisensäure bildet und eliminiert wird.

Im Screening mehrerer organischer und anorganischer Basen konnten durch den Einsatz von DBU die mit Abstand besten Ausbeuten erzielt werden. Zusätzlich zeigte der Einsatz von Pentafluorphenol als Co-Katalysator positive Effekte.^[141] Im Arbeitskreis Thiel konnten durch den Einsatz von Rutheniumtris(trimethylphosphan)- bzw. Rutheniumtris(trimethylphosphit)komplexen mit Azolylpyridinliganden bereits Ausbeuten über 100 % im Verhältnis zur eingesetzten Stoffmenge an DBU erzielt werden.^[44] Die Ausbeute wurde mit Hilfe von ¹H-NMR-Analytik bestimmt, ein Beispiel ist in Abbildung 3.88 gezeigt. Die Ausbeute wurde in Relation zum Signal für H₈ des DBU bestimmt, da dieses Signal immer klar isoliert ist und sich auch durch die Koordination der Ameisensäure an DBU nur wenig verschiebt. Die chemische Verschiebung des Formations ist 8.49 ppm.

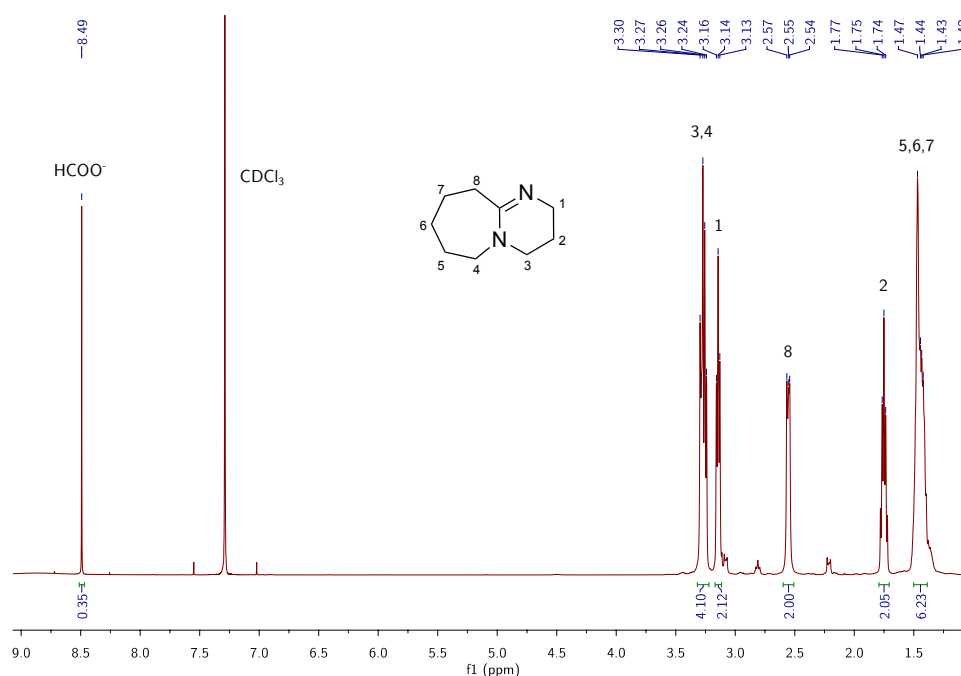


Abbildung 3.88: Ausbeutebestimmung der CO₂-Hydrierung.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Hydrierung wurde mit superkritischem CO₂ als Lösungsmittel im Hochdruckautoklaven mit frisch synthetisiertem Trockeneis als CO₂-Quelle durchgeführt. Die Ergebnisse der Katalyseexperimente sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Die synthetisierten Komplexe katalysieren die Hydrierung von CO₂, allerdings ist die Aktivität aller getesteten Komplexe sehr gering und liegt bei maximal 13 %. Im Vergleich der Rutheniumvorstufen mit den daraus hergestellten Komplexen zeigt sich, dass lediglich der Ruthenium-Hydrid-Precursor eine höhere Aktivität von 35 % aufweist. Aufgrund der schlechten Aktivität der homogenen Katalysatoren wurde auf den Test der heterogenisierten Varianten verzichtet.

Tabelle 3.14: Hydrierung von CO₂.

| Katalysator | Nr. | Ausbeute [%] |
|--|-----------|--------------|
| $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CN})]\text{Cl}$ | 35 | 3 |
| $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{COOH})]\text{Cl}$ | 36 | 13 |
| $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]\text{Cl}$ | 37 | 3 |
| $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ | | 35 |
| $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{COOEt})$ | 40 | 12 |
| $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CN})$ | 41 | 8 |
| $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3)$ | 44 | 9 |
| $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ | | 6 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{COOEt})]\text{ClO}_4$ | 45 | 6 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CN})]\text{ClO}_4$ | 46 | 11 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{COOH})]\text{ClO}_4$ | 47 | 5 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})]\text{ClO}_4$ | 48 | 6 |
| $[\text{RuCl}(\text{cymol})(\text{pyridine-2-yl-1H-imidazole-4-ylmethyl}-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{ClO}_4$ | 50 | 4 |
| $[\text{RuCl}_2(\text{cymol})]_2$ | | 10 |

0.01 mmol Katalysator, 0.1 mmol C₆F₅OH, 66 mmol DBU,
21 g CO₂, 70 bar H₂, 100 °C, 160 bar, 4 h

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Ein erstes Ziel dieser Arbeit war die Synthese von funktionalisierten Pyrazolyl- und Triazolylpyridinen, die durch die funktionellen Gruppen dazu geeignet sind, leicht auf ein Trägermaterial angebunden zu werden. Diese Anbindung kann gut durch Estergruppen, die mit Aminen reagieren, bzw. durch Chloride, die mit Imidazolen stabile Verbindungen bilden, realisiert werden. Zusätzlich sollte eine Variation der Kettenlänge zwischen Pyrazolylpyridin und Esterfunktion stattfinden.

Insgesamt konnten zwei literaturbekannte und drei neue Pyrazolyl- bzw. Triazolylpyridinliganden hergestellt werden (Abbildung 4.1).

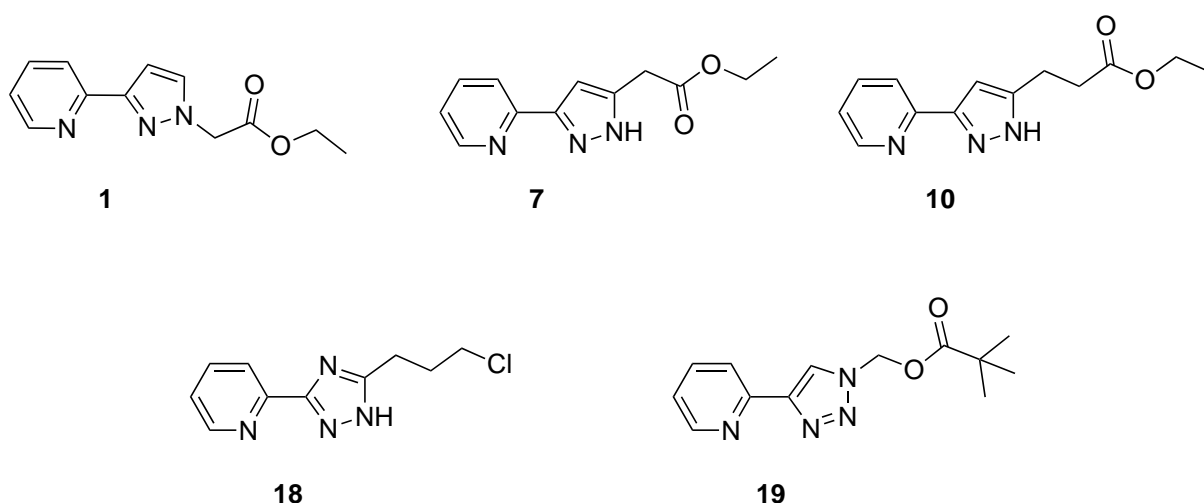


Abbildung 4.1: Übersicht über die synthetisierten Liganden.

Die Synthesen von Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)pyrazol-1-yl)acetat (**1**) aus (Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol und 2-Bromessigsäureethylester, sowie von 4-(Pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (**19**) mit Hilfe des Click-Chemie-Konzeptes aus 2-Ethynylpyridin und Azidomethylpivalat sind bereits in der Literatur beschrieben.^[51, 91] Auch der erste Schritt der Synthese von 2-(5-(3-Chloropropyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (**18**), die Herstellung des Amidrazons aus Cyanopyridin und Hydrazin-Monohydrat, ist schon 2007 durch Orselli *et al.*^[85] publiziert worden. Die weitere Umsetzung mit 4-Chlorbuttersäurechlorid zu Ligand **18** wurde während der Dissertation neu erarbeitet.

Die Synthesewege für die Liganden 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (**7**) und 3-(3-Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäureethylester (**10**) wurden neu erarbeitet, da eine Funktionalisierung des unfunktionalisierten (Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazols nicht möglich war. Die Esterfunktionalität

sollte sich an Position 5 des Pyrazolringes befinden, die Substitution an unfunktionalisiertem (Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol ist jedoch nur an Position 4 durch elektrophile aromatische Substitution oder am Pyrazolstickstoffatom durch Alkylierungen möglich. Für Ligand **7** wurde deshalb die Syntheseroute über das Pyridiylpyranon **4** und die anschließende Umsetzung mit Hydrazin-Monohydrat gewählt. Die Hydrolyse des cyanofunktionalisierten Pyrazolylpyridins **5** wurde in Salzsäure durchgeführt, die abschließende Veresterung war durch Schwefelsäure katalysiert. Im Gegensatz dazu konnte die Synthese von Ligand **10** durch die Reaktion von 2-Acetylpyridin mit Bernsteinsäureanhydrid und weiterer Umsetzung mit Hydrazin-Monohydrat erfolgreich durchgeführt werden. Die Veresterung erfolgte ebenfalls mit Schwefelsäure als Katalysator.

Zur Heterogenisierung der Liganden wurde Siliziumdioxid als Trägermaterial gewählt. Die Anbindung der synthetisierten Liganden erfolgte im Fall der esterfunktionalisierten Pyrazolylpyridine **1**, **7** und **10** durch die Reaktion mit 3-Triethoxysilylpropylamin und anschließender Verankerung auf Kieselgel. Das Triazolylpyridin **18** konnte durch die Reaktion mit Imidazol-funktionalisiertem Kieselgel heterogenisiert werden. Eine Übersicht über die erfolgreich synthetisierten Produkte ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

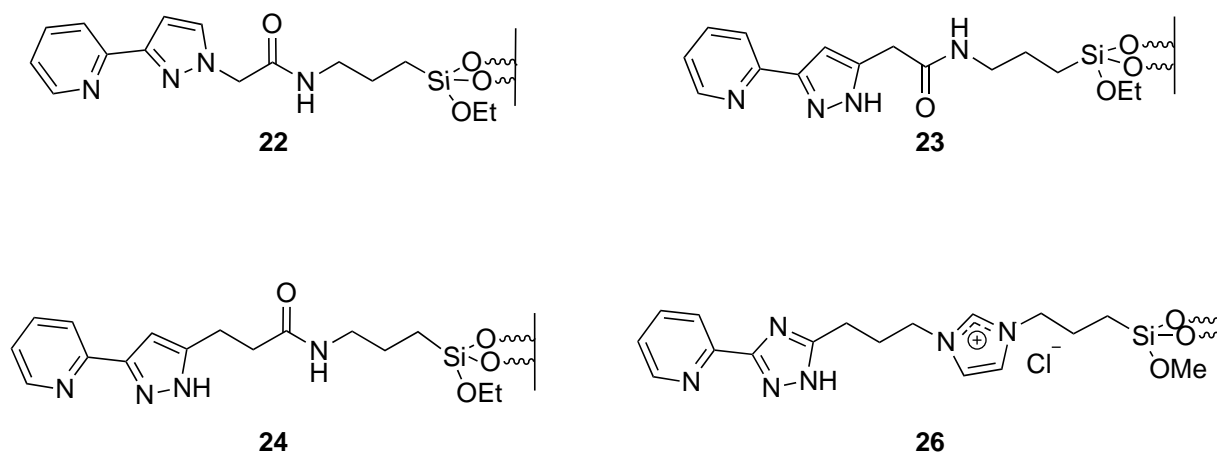


Abbildung 4.2: Übersicht über die heterogenisierten Liganden.

Das nächste Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Übergangsmetallkomplexe mit Ruthenium und Palladium als Metallzentrum. Insgesamt konnten acht Palladium- und 20 Rutheniumkomplexe hergestellt werden. Die Palladiumkomplexe basieren zum überwiegenden Teil auf Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid als Precursor, als Ausgangsverbindungen für die Rutheniumkomplexe wurden Carbonylhydridotris(triphenyl-

phosphan)ruthenium(II)chlorid, Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid und Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)dimer gewählt. Je zwei Ruthenium-Hydrido-Komplexe und Ruthenium-DMSO-Komplexe konnten durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 4.3). Im Vergleich der Röntgenstrukturen fallen in den Ruthenium-Hydrido-Komplexen die unterschiedlichen Abstände des Chlorids zum Ruthenium auf. In Komplex **36** ist ein Pyrazolylpyridinligand koordiniert, in Komplex **37** ein Triazolylpyridinligand. Die Elektronendichte im Pyrazolring ist geringer als im Triazolring, daher wird die positive Ladung des Ruthenium(II)zentrums nicht so stark kompensiert, so dass das Chloridion Bindungsanteile zum Rutheniumatom zeigt. Die Ruthenium-DMSO-Komplexe **40** und **42** zeigen aufgrund des unterschiedlichen sterischen Anspruchs des koordinierten Liganden eine voneinander abweichende

Konfiguration am Ruthenium. Während in Komplex **40** ein Chloridion *trans* zum Pyridinring steht, ist in Komplex **42** ein DMSO-Molekül an dieser Position zu finden.

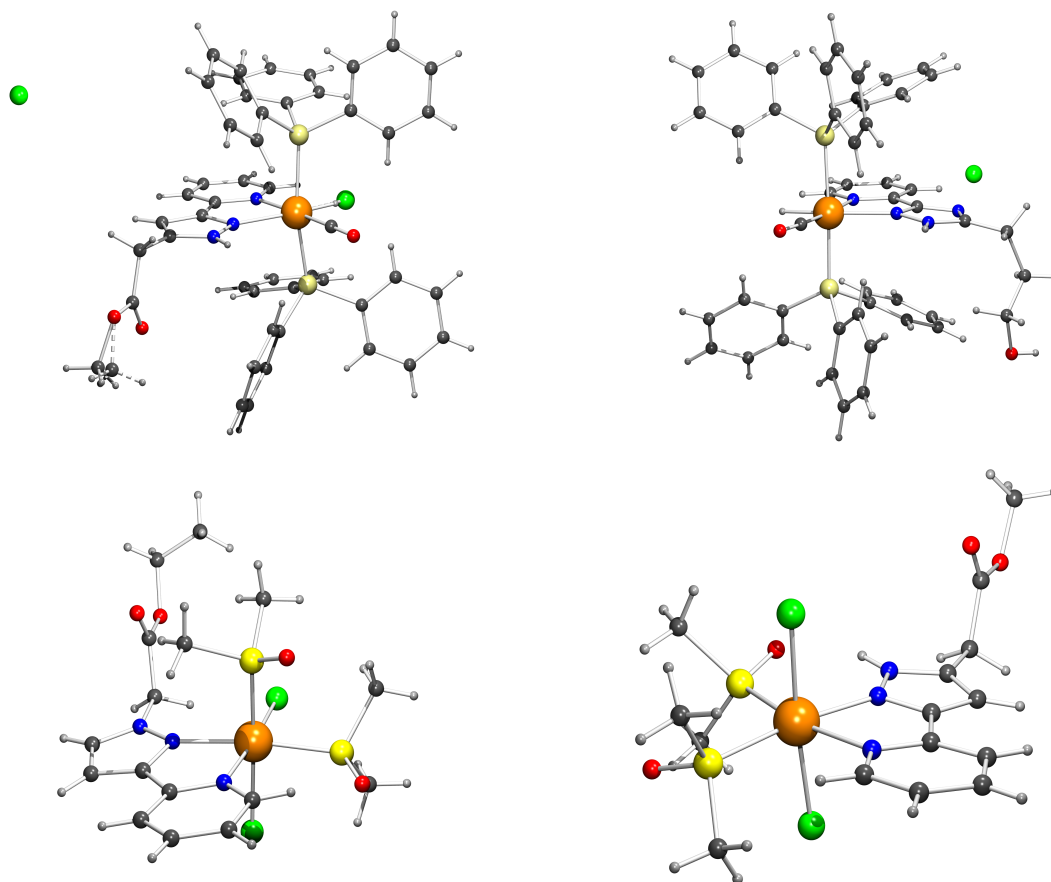


Abbildung 4.3: Kristallstrukturen der Rutheniumkomplexe **36**, **37**, **40** und **42**.

Die Eignung der synthetisierten Komplexe als Katalysatoren wurde in drei verschiedenen Reaktionen getestet. Als Modellreaktion für die Palladiumkomplexe wurde die Suzukikupplung von Iod- bzw. Brombenzol mit Phenylboronsäure gewählt. Es zeigte sich, dass die getesteten Palladiumkomplexe nur eine sehr geringe Aktivität von maximal 32 % aufwiesen. Diese Verbindungen sind also nicht als Katalysatoren für diese Reaktion geeignet.

Die Aktivität der Rutheniumkomplexe wurde in der Hydrierung von CO_2 bzw. der Transferhydrierung von Acetophenon untersucht. Alle getesteten Komplexe katalysierten die Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure, jedoch ist die Aktivität mit maximal 13 % sehr gering. In der Transferhydrierung von Acetophenon dagegen ist teilweise eine sehr gute Aktivität vorhanden. Der aktivste Katalysator war Chlorido(η^6 -*paracymol*)[3-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure]ruthenium(II)perchlorat (**48**) mit 83 % Umsatz nach 1 h bzw. 99 % Umsatz nach 4 h.

4.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten neuen, mit einer Estergruppe funktionalisierten Pyrazolypyridine bieten eine gute Möglichkeit für eine Heterogenisierung an einem Trägermaterial. Die Synthese von 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (**7**) gelingt bereits in guten Ausbeuten zwischen 55 und 93 % je Reaktionsschritt in der vierstufigen Synthese, so dass eine Gesamtausbeute über alle Stufen von 25 % vorliegt. Die Synthese von 3-(3-Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäureethylester (**10**) hingegen gelingt nur in geringeren Ausbeuten von 16 bis 45 %, so dass die Gesamtausbeute über drei Stufen bei lediglich 5 % liegt. Daher sollte nach einer Möglichkeit gesucht werden, diese zu verbessern. Die hier durchgeführte Synthese aus 2-Acetylpyridin und Bernsteinsäureanhydrid wurde schon vielfältig in Temperatur, Reaktionszeit und Aufarbeitungsmethoden variiert, ohne dass eine Verbesserung der Ausbeute erreicht werden konnte. Daher sollten alternative Synthesewege getestet werden. Eine Möglichkeit ist die entsprechend modifizierte Synthese von Ligand **7** zu testen, und an Stelle von 2,2-Bismethylmercapto-1-cyanacrylsäuremethylester als Edukt den Abstand der Nitrilfunktion von der C-C-Doppelbindung um eine oder mehrere CH₂-Gruppen zu verlängern. Die mögliche Syntheseroute ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

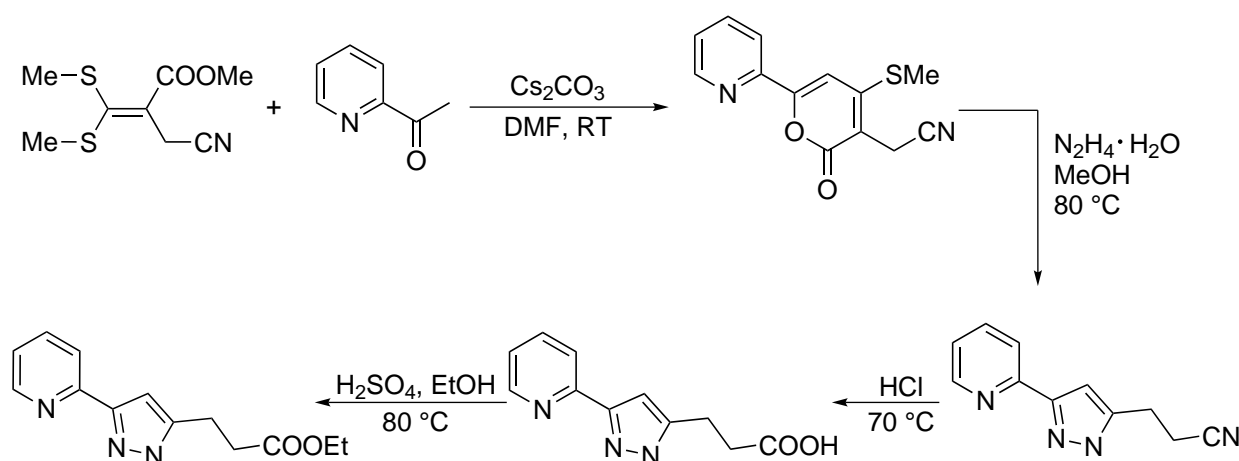


Abbildung 4.4: Vorgeschlagene alternative Syntheseroute zu Ligand **10**.

Das benötigte Edukt kann nach Tsay *et al.*^[142] aus der entsprechenden Nitroverbindung durch die Umsetzung mit Hexamethyldisilathian oder nach Laroche *et al.*^[143] durch die Reaktion des entsprechenden Dinitrils mit Chlortrimethylsilan in Methanol hergestellt werden (Abbildung 4.5).

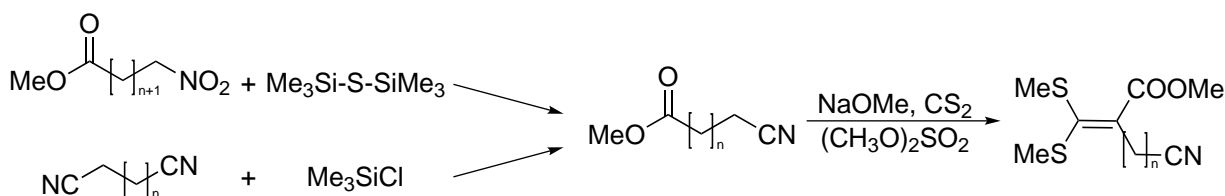


Abbildung 4.5: Synthese der Cyansäureester.

Neben der Ligandsynthese sollte auch die Heterogenisierung der Liganden weiter verfolgt werden. So können neben Kieselgel auch andere Trägermaterialien wie MOFs (Metal-Organic-Frameworks) oder PMOs (periodisch mesoporöse Organokieselgele) verwendet werden. Der Vorteil dieser Materialien im Vergleich mit Kieselgel ist die frei wählbare Porengröße. Während Kieselgel ein mesoporöses Material mit einer relativ großen Porenradienverteilung zwischen 1 und 25 nm ist, können die Porenradien der MOFs und PMOs durch geeignete Wahl der organischen Komponenten gezielt eingestellt werden.^[144, 145] Weitere anorganische Trägermaterialien sind Metall- oder Metalloxid-Nanopartikel. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Materialien sind diese Nanopartikel nicht porös. Das bedeutet, dass sich alle heterogenisierten Liganden und damit auch später die synthetisierten Metallkomplexe an der Oberfläche des Partikels befinden. Durch diese Tatsache entfallen Diffusionseffekte bzw. auch die komplette Unzugänglichkeit eines katalytisch aktiven Metallzentrums, die die katalytische Aktivität eines heterogenisierten Metallkomplexes herabsetzen können. Ein weiterer Vorteil dieser Materialien ist z.B. die gute Abtrennbarkeit bei magnetischen Nanopartikeln. Diese können mit organischen Molekülen wie Fettsäuren, Diolen oder Alkylaminen beschichtet werden und eignen sich somit zur Anbindung von Metallkomplexen.^[31, 146]

Mit den heterogenisierten Liganden auf verschiedenen Trägermaterialien können dann Übergangsmetallkomplexe mit Palladium und Ruthenium, aber auch mit Platin, Iridium oder Rhodium als katalytisch aktivem Metallzentrum synthetisiert und auf ihre Eignung als Katalysator getestet werden. Ein besonderer Fokus sollte hierbei auf die Stabilität der Anbindung der Komplexe auf dem entsprechenden Trägermaterial gelegt werden. So sollten die eingesetzten Materialien mehrere Katalyseexperimente durchlaufen um nachweisen zu können, ob die katalytische Aktivität z.B. durch Ausbluten bzw. Deaktivierung des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen abnimmt. Diese Untersuchungen konnten in dieser Arbeit sowohl aufgrund des zur Verfügung stehenden Zeitrahmens als auch aufgrund der schlechten Aktivität der hier synthetisierten heterogenen Komplexe nicht durchgeführt werden. Als Testreaktionen eignen sich die bereits hier durchgeführten Katalyseexperimente, aber auch durch Rutheniumkomplexe katalysierte Metathese- oder Oxidationsreaktionen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken und Geräte

Die Synthesen der Liganden wurden, falls nicht explizit erwähnt, ohne, die der Komplexe mit Schutzgasatmosphäre synthetisiert. Falls Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss notwendig waren, wurde unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre mit Schlenktechnik gearbeitet.

Alle käuflich erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die absoluten Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether, Pentan, THF und Toluol wurden der Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma Braun vom Typ MB SPS entnommen. Alle anderen Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[147] getrocknet.

NMR-Spektroskopie

- Bruker AVANCE 200 (^1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz, ^{31}P : 81.0 MHz)
- Bruker AVANCE 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz)
- Bruker AVANCE 600 (^1H : 600.1 MHz, ^{13}C : 150.9 MHz, ^{31}P : 243.0 MHz)
- Festkörper-NMR: Bruker AVANCE 500 (^1H : 500.2 MHz, ^{13}C : 125.8 MHz)

Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben. Als interner Standard für die NMR-Spektren in Lösung wurden in den ^1H -NMR-Spektren die Resonanzsignale der Restprotonen des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels sowie die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen für die ^{13}C -NMR-Spektren nach Fulmer *et al.*^[148] verwendet. Für die ^{31}P -NMR-Spektren diente 85 %ige Phosphorsäure als externer Standard. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Verwendete Abkürzungen: s = Singulett, br s = breites Singulett, d = Dublett, dd = Dublett eines Dubletts, ddd = Dublett eines Doppeldubletts, dt = Dublett eines Triplets, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett.

Elementaranalyse

Zur Bestimmung der Gewichtsprozent an Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff wurden Messungen an den Geräten Perkin Elmer Elemental Analyser 2400 CHN und Vario Micro cube (CHNS) der Firma Elementar Analysentechnik des analytischen Labors der TU Kaiserslautern von Frau Biehl, Frau Dusch und Frau Ellmer durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Messungen der Einkristalle wurden an einem Röntgen-Diffraktometer Oxford Diffraction Gemini S Ultra von Dr. Yu Sun durchgeführt. Zur Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet. Die detaillierten Angaben zu den einzelnen Röntgenstrukturen befinden sich im Anhang.

Gaschromatographie / Massenspektrometrie

Zur Bestimmung der Ausbeute in katalytischen Testreaktionen wurden Messungen an einem Gaschromatographen Varian 3900 mit kombiniertem Massenspektrometer Varian GC/MS Saturn 2100T durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie wurde an einem Perkin Elmer Spectrum™ FT-ATR-IR-Spektrometer mit diamantbeschichtetem Zinkselenit-Fenster durchgeführt. Die Proben wurden als Feststoffe in einem Bereich von 650 - 4000 cm^{-1} vermessen. Es wurden nur charakteristische und intensive Banden berücksichtigt. Die Intensitäten wurden wie folgt angegeben: s = stark (strong), m = mittel (middle), w = schwach (weak), br = breit (broad).

CO₂-Hydrierung

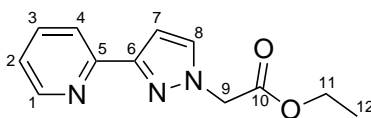
Die katalytische Hydrierung von Kohlenstoffdioxid wurde in einem Hochdruck-Laborreaktor BR-100 der Firma Berghof durchgeführt. Der Reaktor besteht aus V4A-Edelstahl und wurde mit einer Hülse aus PTFE verwendet, um Reaktionen mit dem Reaktorgefäß zu verhindern. Das Volumen des Reaktors beträgt 100 ml. Zur schnelleren Temperaturkonstanz wurde der Reaktor in einem beheizbaren Aluminiumblock betrieben, die Innentemperatur wurde digital über einen Tauchrohrthermometer ermittelt.

5.2 Synthese der Liganden

5.2.1 *N*-funktionalisiertes Pyrazolylpyridin

5.2.1.1 Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (**1**)

Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (**1**) wurde nach der Synthesevorschrift von Thiel *et. al.*^[51] hergestellt. Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Lösung aus Natrium (2.51 g, 109.2 mmol) in trockenem Ethanol (350 ml) 2-(1*H*-Pyrazol-3-yl)pyridin (15.0 g, 103.3 mmol) und Bromessigsäureethylester (15.0 ml, 22.59 g, 135.3 mmol) gegeben und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am ÖPV entfernt, der Rückstand in verdünnter HCl gelöst und mit Diethylether extrahiert. Danach wurde die Lösung mit Na₂CO₃ leicht basisch gestellt, das Produkt mit Diethylether extrahiert und durch Umkristallisation aus Hexan/Ethylacetat (2:1) gewonnen.



Summenformel: C₁₂H₁₃N₃O₂ M = 231.25 g/mol

9.80 g (42.42 mmol, 41 %), farblose Nadeln

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.63 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, H₁), 7.91 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H₄), 7.70 (td, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H, H₃), 7.54 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, H₈), 7.19 (dd, *J* = 6.9, 5.4 Hz, 1H, H₂), 6.95 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, H₇), 4.98 (s, 2H, H₉), 4.24 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, H₁₁), 1.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H₁₂).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 167.71 (C₁₀), 152.48 (C₆), 152.26 (C₅), 149.52 (C₁), 136.53 (C₃), 132.20 (C₈), 122.52 (C₂), 120.33 (C₄), 105.50 (C₇), 61.93 (C₁₁), 53.62 (C₉), 14.17 (C₁₂).

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3272 (w), 3134 (w), 2985 (w), 1735 (s), 1597 (m), 1568 (m), 1496 (m), 1460 (m), 1398 (m), 1371 (m), 1329 (w), 1276 (m), 1243 (s), 1208 (s), 1177 (s), 1140 (m), 1091 (m), 1062 (m), 1026 (m), 998 (m), 967 (m), 933 (w), 870 (m), 767 (s), 715 (s), 691 (s).

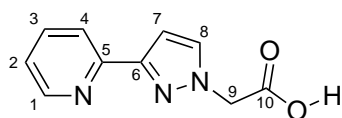
Elementaranalyse: C₁₂H₁₃N₃O₂ + 2/3 H₂O (243.26 g/mol):

theor.: C 59.25 % H 5.94 % N 17.27 %

exp.: C 59.21 % H 5.80 % N 18.44 %

5.2.1.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-1-yl)essigsäure (2)

Ligand **1** (499.9 mg, 2.16 mmol) wurde mit NaOH-Lösung (10 %ig, 8.69 g, 21.73 mmol) in Ethanol (25 ml) für 7 h unter Rückfluss erhitzt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser (50 ml) aufgenommen. Die Zugabe von konzentrierter HCl führte nicht zur erwarteten Niederschlagsbildung, daher wurde das Lösungsmittel nochmals komplett entfernt und der Rückstand mit Methanol (4 × 20 ml) versetzt. Das im Methanol gelöste Produkt wurde abdekantiert und das Lösungsmittel entfernt.



Summenformel: C₁₀H₉N₃O₂ M = 203.20 g/mol

251.3 mg (1.24 mmol, 57 %), farbloses Pulver

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ = 8.67 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, H₁), 8.59 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, H₃), 8.32 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H₄), 7.98 – 7.88 (m, *J* = 13.7, 5.7 Hz, 2H, H₂, H₈), 7.15 – 7.05 (m, *J* = 5.2 Hz, 1H, H₇), 5.21 (s, 2H, H₉).

¹³C-NMR (101 MHz, D₂O) δ = 171.94 (C₁₀), 147.32 (C₃), 144.52 (C₅), 143.08 (C₆), 140.73 (C₁), 135.36 (C₂), 125.57 (C₈), 124.26 (C₄), 106.91 (C₇), 53.54 (C₉).

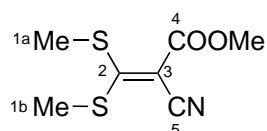
IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3137 (m), 3015 (m), 2971 (m), 2718 (m), 2607 (m), 2533 (m), 2247 (w), 1731 (s), 1661 (w), 1611 (s), 1543 (m), 1482 (m), 1459 (m), 1428 (m), 1408 (m), 1352 (m), 1289 (m), 1233 (s), 1217 (s), 1163 (m), 1091 (m), 1063 (m), 1044 (m), 1003 (m), 968 (m), 954 (m), 895 (m), 775 (s), 704 (m), 683 (m).

5.2.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)essigsäure (6) und Derivate

In Anlehnung an die Vorschrift von Gompper *et al.* [59] und Tominaga *et al.* [55] zur Synthese von 6-(Pyridin-3-yl)-2H-pyran-2-on, sowie von Parmar *et al.* [56] zur Synthese von Arylpyrazolen konnte in einer 3-stufigen Synthese Ligand **6** erhalten werden.

5.2.2.1 2,2-Bismethylmercapto-1-cyanacrylsäuremethylester (3)

Nach der Vorschrift von Gompper *et al.* [59] wurde unter Stickstoffatmosphäre elementares Natrium (4.60 g, 200.0 mmol) in trockenem Methanol (60 ml) unter Eisbadkühlung gelöst. Ein Teil der Natriummethanolatlösung (35 ml) wurde in einen Dreihalskolben mit Absaugstück, Thermometer und Tropftrichter überführt. Danach wurde Methylcyanoacetat (11.54 g, 116.46 mmol) zugegeben, die weiße Suspension mit einem Eisbad unter 5 °C gekühlt und langsam mit Kohlenstoffdisulfid (3.4 ml, 4.28 g, 56.26 mmol) versetzt, so dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Es konnte eine Gasentwicklung und eine Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden. Nach Beendigung der Zugabe wurde weitere Natriummethanolatlösung (15 ml) zugefügt und wieder langsam mit Kohlenstoffdisulfid (1.7 ml, 2.14 g, 28.11 mmol) versetzt. Danach wurde die restliche Methanolatlösung (10 ml) in den Dreihalskolben gegeben und nochmals mit Kohlenstoffdisulfid (0.9 ml, 1.13 g, 14.84 mmol) zur Reaktion gebracht. Die Zugabe von Kohlenstoffdisulfid erfolgte jeweils unter Temperaturkontrolle. Anschließend wurde Dimethylsulfat (19.0 ml, 25.27 g, 200.35 mmol) bei einer Temperatur unter 15 °C zugetropft und die gelbe Lösung für 1 h bei RT gerührt. Die während dieser Zeit entstandene Suspension wurde auf Eiswasser (100 ml) gegeben, es war eine Dampfbildung zu beobachten. Der leicht gelbliche Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.



Summenformel: $C_7H_9NO_2S_2$ $M = 203.28 \text{ g/mol}$
 15.80 g (77.73 mmol, 78 %), farblose, nadelförmige Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.77$ (s, 3H, COOMe), 2.70 (s, 3H, H_1), 2.54 (s, 3H, H_1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, MeOD) $\delta = 183.65$ (C_2), 163.79 (C_4), 117.03 (C_5), 52.98 (COOMe), 21.05, 19.53 (C_{1a} , C_{1b}).

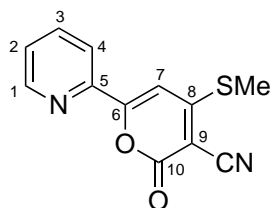
$\text{IR } \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3015$ (w), 2957 (w), 2207 (m), 1706 (s), 1667 (w), 1462 (s), 1432 (s), 1418 (s), 1321 (m), 1262 (s), 1187 (s), 1139 (s), 1068 (w), 1004 (s), 984 (m), 957 (s), 908 (s), 846 (m), 767 (s), 747 (m), 699 (m), 669 (w).

Elementaranalyse: $C_7H_9NO_2S_2$ (203.28 g/mol):

| | | | | |
|---------|-----------|----------|----------|-----------|
| theor.: | C 41.36 % | H 4.46 % | N 6.89 % | S 31.55 % |
| exp.: | C 41.10 % | H 4.53 % | N 6.85 % | S 31.52 % |

5.2.2.2 4-(Methylthio)-6-(pyridin-2-yl)-2H-pyran-2-on-3-carbonitril (4)

In Anlehnung an die Vorschrift von Tominaga *et al.* [55] wurde 2,2-Bismethylmercapto-1-cyanacrylsäuremethylester (**3**) (507.0 mg, 2.49 mmol) in DMF (5 ml) gelöst, mit 2-Acetylpyridin (0.28 ml, 2.45 mmol) und Cäsiumcarbonat (1.67 g, 5.13 mmol) versetzt und für 3 Tage bei RT gerührt. Die Lösung verfärbte sich dabei von hellgelb nach dunkelrot. Zum Ausfällen des Produktes wurde Eiswasser (15 ml) zugegeben, danach abfiltriert und das Produkt mit Wasser gewaschen. 4-(Methylthio)-6-(pyridin-2-yl)-2H-pyran-2-on-3-carbonitril (**4**) konnte nach dem Trocknen am ÖPV erhalten werden.



Summenformel: $C_{12}H_8N_2O_2S$ $M = 244.27 \text{ g/mol}$
 382.5 mg (1.57 mmol, 64 %), grauer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.69$ (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.08 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.89 (td, $J = 7.8, 1.5 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 7.57 (s, 1H, H_7), 7.46 (dd, $J = 7.5, 4.8 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 2.76 (s, 3H, SMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.88$ (C_8), 159.70 (C_{10}), 157.07 (C_6), 150.29 (C_1), 147.31 (C_5), 137.69 (C_3), 126.61 (C_2), 122.16 (C_4), 113.38 (CN), 99.51 (C_7), 92.37 (C_9), 15.06 (SMe).

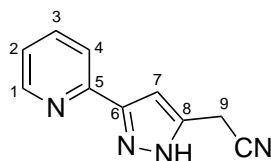
IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2209 (w), 1722 (s), 1609 (m), 1576 (m), 1563 (m), 1488 (s), 1464 (s), 1436 (m), 1363 (m), 1342 (m), 1316 (m), 1268 (m), 1168 (w), 1094 (w), 1072 (m), 1040 (w), 990 (m), 951 (w), 843 (m), 789 (s), 752 (s), 736 (m), 720 (w).

Elementaranalyse: $C_{12}H_8N_2O_2S + 1/2 H_2O$ (253.28 g/mol):

| | | | | |
|---------|-----------|----------|-----------|-----------|
| theor.: | C 56.91 % | H 3.58 % | N 11.06 % | S 12.66 % |
| exp.: | C 56.62 % | H 3.36 % | N 11.04 % | S 13.19 % |

5.2.2.3 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)acetonitril (5)

Parmar *et al.* [56] berichtete über die Synthese von Arylpyrazolen. Dieser Vorschrift folgend wurde 4-(Methylthio)-6-(pyridin-2-yl)-2H-pyran-2-on-3-carbonitril (**4**) (642.8 mg, 2.63 mmol) in Methanol (10 ml) gelöst. Zu der braunen Lösung wurde Hydrazin-Monohydrat (1.03 g, 20.60 mmol) gegeben und für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung auf Eis (ca. 50 g) gegeben, es fiel ein beiger Feststoff aus. Die Suspension wurde mit Dichlormethan (3 x 30 ml) extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt.



Summenformel: $C_{10}H_8N_4$ $M = 184.20 \text{ g/mol}$
 363.3 mg (1.98 mmol, 75 %), beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 12.57$ (s, 1H, NH), 8.70 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 7.79 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 7.63 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.29 (dd, $J = 6.8, 5.4 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 6.77 (s, 1H, H_7), 3.86 (s, 2H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 149.67$ (C_1), 147.48 (C_5), 143.41 (C_6), 143.29 (C_8), 137.57 (C_3), 123.58 (C_2), 120.53 (C_4), 117.37 (CN), 102.51 (C_7), 17.88 (C_9).

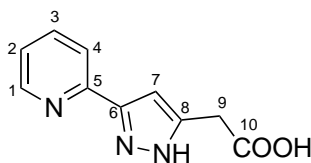
IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3098 (w), 2972 (w), 2934 (w), 2873 (w), 1728 (m), 1603 (m), 1571 (w), 1459 (m), 1413 (m), 1388 (w), 1365 (w), 1327 (w), 1310 (w), 1279 (m), 1235 (w), 1222 (w), 1183 (w), 1150 (s), 1078 (m), 1051 (m), 1035 (m), 1007 (m), 987 (m), 943 (w), 922 (m), 895 (w), 840 (m), 821 (m), 786 (s), 745 (s), 711 (m), 675 (m).

Elementaranalyse: $C_{10}H_8N_4 + 1/4 \text{ H}_2\text{O}$ (188.70 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|-----------|
| theor.: | C 63.65 % | H 4.54 % | N 29.69 % |
| exp.: | C 63.95 % | H 4.50 % | N 29.30 % |

5.2.2.4 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)essigsäure (6)

2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)acetonitril (**5**) (1.06 g, 5.78 mmol) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Allegretti *et al.* [57] in einer wässrigen HCl-Lösung (32 %, 8.0 ml, 70 mmol) suspendiert und für 20 h bei 70 °C gerührt. Nach der Reaktionszeit wurde zu der schwarzen Lösung gepulverte Aktivkohle (ca. 1 g), danach Celite (ca. 1 g) zugefügt und jeweils 1 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abfiltrieren der Feststoffe wurde die klare, orange Lösung für 1 h im Eisbad gerührt und anschließend mit 50 %iger Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 2.5 eingestellt. Nach weiterem Rühren im Eisbad für 1 h wurde der entstandene Feststoff über eine Fritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und am ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_{10}H_9N_3O_2$ $M = 203.20 \text{ g/mol}$

1.09 g (5.38 mmol, 93 %), beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 12.25$ (br s, 1H, NH), 8.65 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.26 – 8.10 (m, 2H, H_3 , H_4), 7.59 (t, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 6.99 (s, 1H, H_7), 3.73 (s, 2H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 170.95$ (C_{10}), 147.89 (C_5), 145.60 (C_1), 144.88 (C_6), 141.59 (C_3), 140.81 (C_8), 123.82 (C_2), 121.31 (C_4), 104.59 (C_7), 31.95 (C_9).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3477 (w), 3440 (w), 3217 (m), 3072 (w), 3048 (w), 1738 (m), 1626 (w), 1609 (m), 1538 (w), 1492 (m), 1394 (m), 1374 (m), 1299 (m), 1256 (w), 1231 (m), 1216 (m), 1171 (m), 1108 (w), 1076 (w), 1049 (w), 1008 (w), 966 (m), 942 (m), 854 (s), 800 (s), 720 (m), 696 (s), 674 (s).

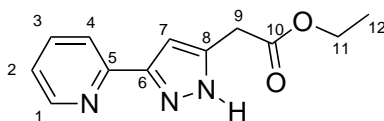
Elementaranalyse $C_{10}H_9N_3O_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (239.23 g/mol):

theor.: C 50.21 % H 5.48 % N 17.56 %

exp.: C 49.99 % H 4.87 % N 17.67 %

5.2.2.5 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (7)

Unter Rückfluss wurde Ligand **6** (210.0 mg, 1.03 mmol) mit konzentrierter Schwefelsäure (0.5 ml) in Ethanol (25 ml) für 5 h erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung mit Kaliumcarbonatlösung (1.5 M, 100 ml) neutralisiert und anschließend mit Ethylacetat (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt.



Summenformel: $C_{12}H_{13}N_3O_2$ $M = 231.25 \text{ g/mol}$

132.4 mg (0.57 mmol, 55 %), beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 13.14$ (d, $J = 124.7 \text{ Hz}$, 1H, NH), 8.57 (d, $J = 4.6 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 7.92 – 7.78 (m, 2H, H_3 , H_4), 7.29 (m, 1H, H_2), 6.75 (s, 1H, H_7), 4.10 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H_{11}), 3.73 (s, 2H, H_9), 1.19 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H, H_{12}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 170.00$ (C_{10}), 149.28 (C_1), 137.04 (C_3), 122.65 (C_2), 119.49 (C_4), 103.49 (C_7), 60.48 (C_{11}), 33.65 (C_9), 14.07 (C_{12}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3245 (w), 3148 (w), 2981 (w), 2925 (w), 1732 (s), 1600 (m), 1568 (m), 1491 (m), 1477 (m), 1458 (m), 1428 (w), 1405 (w), 1390 (w), 1368 (m), 1332 (m), 1284 (w), 1218 (m), 1181 (s), 1152 (s), 1052 (m), 1032 (m), 1004 (s), 974 (m), 937 (m), 882 (m), 834 (w), 812 (w), 778 (s), 737 (s), 724 (s), 691 (m).

Elementaranalyse: C₁₂H₁₃N₃O₂ (231.25 g/mol):

theor.: C 62.33 % H 5.67 % N 18.17 %

exp.: C 62.41 % H 5.53 % N 17.75 %

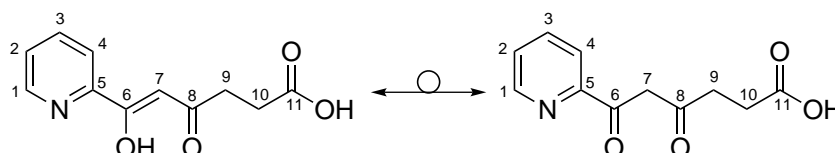
5.2.3 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure (**9**) und Derivate

5.2.3.1 4,6-Dioxo-6-(pyridin-2-yl)hexansäure (**8**)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde Diisopropylamin (23.0 ml, 16.61 g, 164.15 mmol) in trockenem THF (300 ml) gelöst, bei 0 °C mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 72.0 ml, 180.0 mmol) versetzt und für 1 h gerührt. Die gelbliche Reaktionsmischung wurde auf -10 °C gekühlt, eine Lösung von 2-Acetylpyridin (20.0 ml, 21.60 g, 178.29 mmol) in absolutem THF (75 ml) zugegeben und für 2 h im Eisbad gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich bei Zugabe zuerst dunkelbraun, wurde aber während Reaktionszeit wieder orange. Anschließend wurde Bernsteinsäureanhydrid (17.84 g, 178.32 mmol) in trockenem THF (175 ml) zu der Enolat-Lösung gegeben. Die hellgelbe Suspension reagierte für 16 h bei RT und verfärbte sich dabei nach braun. Die folgende Extraktion mit 10 %iger NaOH-Lösung (2 × 100 ml) muss nicht mehr unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Die dunkelrote wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2 × 200 ml) extrahiert und mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Jetzt folgte die Extraktion mit Dichlormethan (3 × 100 ml), das Trocknen über Magnesiumsulfat und das destillative Entfernen des Lösungsmittels.

Es ist außerdem noch ein Nebenprodukt, 4-(Diisopropylamino)-4-oxobutansäure entstanden, welches durch NMR-Analytik in einem Verhältnis von ca. 1/5 : 1 nachgewiesen werden kann. Durch die Synthese des Enolates in Pentan und anschließendes Waschen des Produktes, um noch vorhandenes Diisopropyllithium zu entfernen, kann die Bildung des Nebenproduktes verhindert werden. Jedoch liefert diese Versuchsführung noch geringere Ausbeuten von ca. 7 %.

Von Ligand **8** konnten Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristallstruktur wurde in Kapitel 3.1.3.1 diskutiert, die detaillierten Angaben zur Struktur befinden sich im Anhang.



Summenformel: C₁₁H₁₁NO₄ M = 221.21 g/mol

5.85 g (26.45 mmol, 16 %), dunkelroter Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ = 15.25 (br s, 1H, COOH), 8.67 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H_1), 8.04 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H_4), 7.83 (td, J = 7.8, 1.5 Hz, 1H, H_3), 7.41 (dd, J = 7.1, 5.1 Hz, 1H, H_2), 6.81 (s, 1H, H_7), 2.87 (t, J = 6.9 Hz, 2H, H_{10}), 2.75 (t, J = 6.9 Hz, 2H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ = 198.79 (C_{11}), 177.73 (C_6), 176.98 (C_8), 151.59 (C_5), 149.42 (C_1), 137.34 (C_3), 126.35 (C_2), 122.28 (C_4), 97.12 (C_7), 34.85 (C_{10}), 28.79 (C_9).

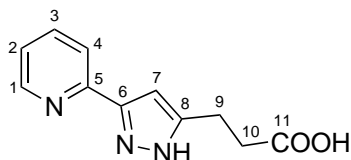
IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3125 (w), 3070 (w), 2970 (w), 2919 (w), 2543 (w), 1707 (s), 1633 (s), 1607 (m), 1567 (s), 1478 (m), 1433 (s), 1405 (s), 1366 (s), 1335 (m), 1250 (s), 1237 (s), 1173 (s), 1131 (s), 1082 (s), 1042 (m), 1008 (s), 944 (s), 905 (s), 876 (s), 835 (s), 807 (s), 771 (s), 740 (s), 702 (m), 677 (m).

Elementaranalyse $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (221.21 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|----------|
| theor.: | C 59.73 % | H 5.01 % | N 6.33 % |
| exp.: | C 59.29 % | H 5.28 % | N 6.46 % |

5.2.3.2 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)propansäure (9)

Eine Lösung von 4,6-Dioxo-6-(pyridin-2-yl)hexansäure (**8**) (5.85 g, 26.45 mmol) in Ethanol (60 ml) wurde unter Rückfluss über einen Zeitraum von 15 min mit Hydrazin-Monohydrat (10.0 ml, 10.31 g, 205.91 mmol) tropfenweise versetzt. Nach 4 h Reaktionsdauer wurde das Lösungsmittel der orangenen Lösung destillativ vollständig entfernt, der Rückstand mit heißem Ethanol (10 ml) gelöst und mit der ca. 5-fachen Menge an Pentan versetzt. Die gelbe Lösung kristallisierte über Nacht aus. Zur vollständigen Produktgewinnung musste diese Vorgehensweise mehrfach wiederholt werden.



Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ M = 217.22 g/mol
2.60 g (11.97 mmol, 45 %), beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.54 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H_1), 7.87 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H_4), 7.79 (td, J = 7.8, 1.6 Hz, 1H, H_3), 7.26 (dd, J = 6.3, 5.2 Hz, 1H, H_2), 6.59 (s, 1H, H_7), 5.56 (br s, 1H, NH), 2.81 (t, J = 7.6 Hz, 2H, H_9), 2.43 (t, J = 7.6 Hz, 2H, H_{10}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO-d_6) δ = 174.49 (11), 151.41 (C_5), 149.18 (C_1), 146.43 (C_6), 136.82 (C_3), 122.38 (C_4), 119.22 (C_2), 101.69 (C_7), 34.36 (C_{10}), 21.92 (C_9).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3204 (m), 3146 (m), 3060 (m), 2922 (m), 2853 (m), 2593 (w), 1739 (w), 1694 (s), 1603 (m), 1568 (m), 1484 (s), 1463 (m), 1438 (m), 1421 (m), 1366 (s), 1331 (s), 1290 (m), 1266 (m), 1232 (w), 1206 (s), 1189 (s), 1151 (m), 1112 (m), 1086 (m), 1056 (m), 1003 (s), 966 (m), 943 (m), 895 (m), 790 (s), 740 (s), 708 (s).

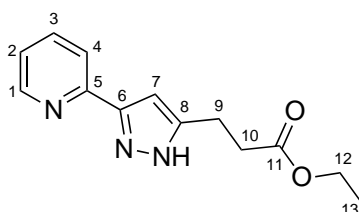
Elementaranalyse: $C_{11}H_{11}N_3O_2 + 1/3 H_2O$ (223.23 g/mol):

theor.: C 59.18 % H 5.27 % N 18.82 %

exp.: C 58.64 % H 5.26 % N 19.59 %

5.2.3.3 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäureethylester (10)

Unter Rückfluss wurde Ligand **9** (865.7 mg, 4.00 mmol) mit konzentrierter Schwefelsäure (2.0 ml) in Ethanol (100 ml) für 5 h erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung mit Kaliumcarbonatlösung (1.5 M, 100 ml) neutralisiert und anschließend mit Ethylacetat (3 x 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt.



Summenformel: $C_{13}H_{15}N_3O_2$ M = 245.28 g/mol

637.1 mg (2.60 mmol, 65 %), beiger Feststoff

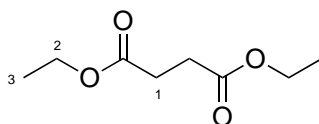
1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 12.97 (d, J = 140.4 Hz, 1H, NH), 8.55 (d, J = 3.6 Hz, 1H, H_1), 7.92 – 7.76 (m, 2H, H_3 , H_4), 7.27 (s, 1H, H_2), 6.64 (s, 1H, H_7), 4.06 (q, J = 7.1 Hz, 2H, H_{12}), 2.89 (t, J = 6.9 Hz, 2H, H_9), 2.69 (t, J = 7.4 Hz, 2H, H_{10}), 1.16 (t, J = 7.1 Hz, 3H, H_{13}).

^{13}C -NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ = 172.08 (C_{11}), 149.22 (C_1), 136.82 (C_3), 122.46 (C_4), 119.23 (C_2), 101.76 (C_7), 59.97 (C_{12}), 33.03 (C_{10}), 20.52 (C_9), 14.11 (C_{13}).

5.2.3.4 Alternative Edukte zur Synthese von 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-propansäure (9)

Diethylsuccinat (11)

Bernsteinsäureanhydrid (25.02 g, 250.07 mmol) wurde in Ethanol (170 ml) heiß gelöst und für 1 h unter Rückfluss gehalten. Danach wurde die Reaktionslösung mit Eis auf 0 °C gekühlt und Thionylchlorid (30.0 ml, 49.2 g, 413.5 mmol) über 20 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend am ÖPV von überschüssigem Thionylchlorid und Ethanol befreit.

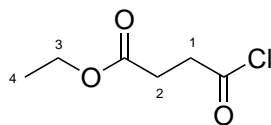


Summenformel: $C_8H_{14}O_4$ $M = 174.19 \text{ g/mol}$
 41.74 g (239.62 mmol, 96 %), farblose Flüssigkeit

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.11$ (q, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 2.58 (d, $J = 0.6 \text{ Hz}$, 2H, H_3), 1.22 (td, $J = 7.1, 0.5 \text{ Hz}$, 3H, H_1).

Ethylsuccinylchlorid (12)^[149]

Bernsteinsäureanhydrid (25.06 g, 250.4 mmol) wurde in Ethanol (30 ml) zum Sieden erhitzt und für ca. 1 h auf dieser Temperatur gehalten, bis das Ethanol aufhörte zu siedern. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt und der Rückstand mit Thionylchlorid (30.0 ml, 412.7 mmol) versetzt und für 3 h unter Rückfluss erhitzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Überschüssiges Thionylchlorid wurde destillativ entfernt.



Summenformel: $C_6H_9ClO_3$ $M = 164.59 \text{ g/mol}$
 37.31 g (226.7 mmol, 91 %), gelb-orange Flüssigkeit

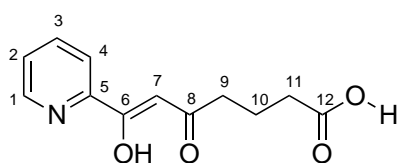
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.11$ (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H_3), 3.16 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, H_1), 2.62 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 2H, H_2), 1.21 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 3H, H_4).

5.2.4 5,7-Dioxo-7-(pyridin-2-yl)heptansäure (13)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde Diisopropylamin (7.0 ml, 49.9 mmol) mit trockenem Pentan (100 ml) versetzt, auf 0°C gekühlt, $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in Hexan, 20.0 ml, 50.0 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 1 h gerührt. Die hellgelbe Lösung wurde mit 2-Acetylpyridin (6.0 ml, 53.5 mmol) versetzt und färbte sich bei Zugabe zuerst dunkelbraun, wurde aber während der 2.5 h Reaktionszeit wieder orange. Es fiel ein hellgelber Feststoff aus, der unter Schutzgas abfiltriert und mit trockenem Pentan ($3 \times 20 \text{ ml}$) gewaschen wurde. Nach dem Trocknen des Enolates am ÖPV und dem Lösen in trockenem THF (40 ml), wurde die Reaktionsmischung mittels Eisbad gekühlt. Zu der braunen Lösung wurde eine Lösung von Glutarsäureanhydrid (5.82 g, 51.0 mmol) in trockenem THF (80 ml) gegeben. Die orange Suspension wurde zur besseren Rührbarkeit mit weiterem THF (40 ml) versetzt und für 16 h bei RT gerührt. Die folgende Extraktion der rostroten Lösung mit 10 %iger NaOH-Lösung (50 ml) und Wasser ($3 \times 50 \text{ ml}$) muss nicht mehr unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Die vereinigten wässrigen

Phasen wurden mit Ethylacetat (2 x 50 ml) extrahiert und mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Jetzt folgte die Extraktion mit Dichlormethan (4 x 50 ml), das Trocknen über Magnesiumsulfat und das destillative Entfernen des Lösungsmittels.

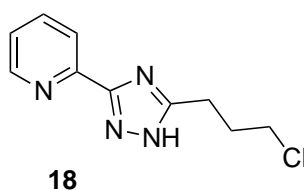
NMR-spektroskopisch konnte nicht nachgewiesen werden, dass das gewünschte Produkt entstanden ist, da zu viele Verunreinigungen enthalten waren. Durch Kristallstrukturanalyse konnte jedoch bestätigt werden, dass das gewünschte Produkt hergestellt wurde. Die Diskussion der Kristallstrukturdaten fand in Kapitel 3.1.4 statt, die detaillierten Angaben zur Struktur befinden sich im Anhang.



Summenformel: $C_{12}H_{15}NO_4$ $M = 237.25 \text{ g/mol}$
 200.8 mg (8.53 mmol, 17 %), dunkelrotes Öl

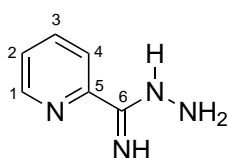
5.2.5 2-(5-(3-Chloropropyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (18)

In Anlehnung an die Synthesevorschrift von Orselli *et al.*^[85] konnte Ligand **18** in einer 3-stufigen Synthese hergestellt werden.



5.2.5.1 (Pyridin-2-yl)amidrazon (14)

2-Cyanopyridin (10.96 g, 105.28 mmol) wurde mit Hydrazin-Monohydrat (8.0 ml, 8.22 g, 164.12 mmol) und Ethanol (10 ml) versetzt und für 24 h bei RT gerührt. Die zuerst klare, braune Lösung wurde dabei zu einer beigen Suspension. Nach der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazin-Monohydrat am ÖPV entfernt, der entstandene beige Feststoff in Petrolether (50 ml) suspendiert und für 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Produkt abgesaugt, mit kaltem Petrolether gewaschen und nochmals am ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_6H_8N_4$ $M = 136.15 \text{ g/mol}$
 14.34 g (105.3 mmol, 100 %), beiger Feststoff

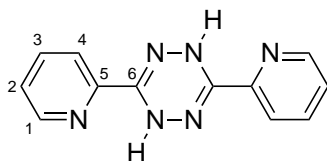
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.49 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_1), 7.99 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_4), 7.65 (td, J = 7.9, 1.5 Hz, 1H, H_3), 7.23 (dd, J = 6.7, 5.4 Hz, 1H, H_2), 5.32 (br s, 2H, NH, NH_2), 4.60 (br s, 2H, NH, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 150.94 (C_6), 148.69 (C_5), 148.00 (C_1), 136.42 (C_3), 123.83 (C_4), 119.75 (C_2).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3467 (w), 3369 (w), 3275 (w), 3056 (w), 2971 (w), 2951 (w), 1738 (m), 1672 (w), 1608 (s), 1588 (s), 1559 (s), 1527 (s), 1464 (s), 1430 (s), 1372 (s), 1333 (m), 1287 (m), 1252 (m), 1229 (m), 1217 (m), 1149 (m), 1091 (m), 1046 (m), 1015 (m), 995 (s), 962 (m), 943 (m), 902 (w), 798 (s), 774 (m), 742 (s), 714 (s), 688 (s), 671 (s).

5.2.5.2 Nebenreaktion zu 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (15)

Wurde die Reaktion nicht bei RT durchgeführt, sondern unter Rückfluss, entsteht 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**15**) als Produkt, nach Kristallisation aus Dichlormethan in Form von rot-orangen, nadelförmigen Kristallen. Diese waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Struktur wurde in Kapitel 3.2.1.1 diskutiert.



Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6$ M = 238.25 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.57 (s, 2H, H_1), 8.36 und 8.05 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H_4), 7.75 (td, J = 7.7, 1.5 Hz, 2H, H_3), 7.35 (dd, J = 7.6, 5.0 Hz, 2H, H_2), 6.36 (br s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 153.49 und 151.24 (C_5), 148.52 und 148.37 (C_1), 147.65 und 146.76 (C_6), 136.85 und 136.34 (C_3), 125.00 und 124.54 (C_2), 121.41 und 121.04 (C_4).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3467 (w), 3322 (m), 3069 (w), 3016 (w), 2971 (w), 1739 (m), 1607 (w), 1590 (m), 1566 (m), 1470 (m), 1444 (s), 1378 (s), 1286 (m), 1250 (w), 1229 (m), 1217 (m), 1143 (w), 1110 (m), 1077 (w), 1039 (m), 995 (m), 971 (m), 877 (m), 800 (m), 780 (s), 741 (s), 716 (m), 677 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6$ + 1/7 EtOH (244.83 g/mol):

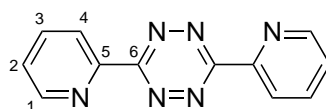
theor.: C 60.27 % H 4.47 % N 34.33 %

exp.: C 60.19 % H 4.62 % N 34.51 %

5.2.5.3 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (16)

In Anlehnung an die Vorschrift von Xu *et al.*^[86] wurde Ligand **15** zu 3,6-Di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazin (**16**) dehydriert.

Zu einer Lösung von Ligand **15** (972.8 mg, 4.1 mmol) in konzentrierter, eisgekühlter Essigsäure (20 ml) wurde tropfenweise 65 %ige Salpetersäure (4.0 ml, 56.0 mmol) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde die Lösung mit Eis versetzt, mit NaHCO₃ neutralisiert, der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen.



Summenformel: C₁₂H₈N₆ M = 236.23 g/mol
525.9 mg (2.23 mmol, 54 %), pinkfarbener Feststoff

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.98 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, H₁), 8.75 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H₄), 8.01 (td, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2H, H₃), 7.58 (dd, *J* = 7.4, 4.8 Hz, 2H, H₂).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 164.00 (C₆), 151.18 (C₁), 150.21 (C₅), 137.61 (C₃), 126.72 (C₂), 124.65 (C₄).

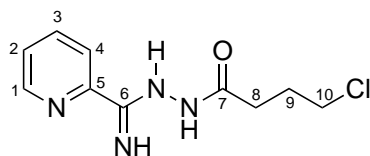
IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (w), 1739 (w), 1699 (w), 1582 (m), 1515 (w), 1479 (w), 1466 (w), 1444 (w), 1414 (w), 1388 (s), 1325 (w), 1258 (w), 1238 (m), 1217 (w), 1156 (w), 1128 (m), 1092 (m), 1065 (w), 1041 (w), 993 (m), 975 (w), 919 (m), 880 (w), 797 (s), 743 (s), 678 (w).

Elementaranalyse: C₁₂H₈N₆ + 1/8 EtOH (241.99 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|-----------|
| theor.: | C 60.80 % | H 3.64 % | N 34.73 % |
| exp.: | C 60.97 % | H 3.63 % | N 34.68 % |

5.2.5.4 4-Chlor-*N'*-(imino(pyridin-2-yl)methyl)butanhydrazid (17)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden Natriumcarbonat (10.61 g, 100.13 mmol) und (Pyridin-2-yl)amidrazon (**14**) (13.67 g, 100.37 mmol) leicht ausgeheizt und anschließend in trockenem THF (35 ml) und trockenem DMF (100 ml) gelöst. Die orange Lösung, in der noch ungelöstes Natriumcarbonat vorhanden war, wurde mit einem Eisbad gekühlt. 4-Chlorbuttersäurechlorid (11.2 ml, 14.08 g, 99.86 mmol) wurde in trockenem DMF (35 ml) gelöst und über einen Zeitraum von 30 min zur Reaktionsmischung getropft. Es konnte eine Gasentwicklung sowie die Eintrübung der Lösung beobachtet werden. Die Reaktion wurde für 16 h bei RT gerührt. Zum Ausfällen des Produktes wurde Wasser zugegeben, danach das Produkt abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und am ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_{10}H_{13}ClN_4O$ $M = 240.69 \text{ g/mol}$

14.79 g (61.43 mmol, 61 %), farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 9.96$ und 9.89 (br s, 1H, NH), 8.56 (t, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.08 (dd, $J = 7.6, 5.3 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.85 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 7.44 (dd, $J = 11.9, 6.5 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 6.68 (br s, 1H, NH), 6.63 (br s, 1H, NH), 3.72 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 1H, H_{10}), 3.69 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 1H, H_{10}), 2.77 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, H_8), 2.37 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, H_8), $2.10 - 1.95$ (m, 2H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 172.95$ (C_7), 166.87 (C_6), 150.66 , 150.52 (C_5), 148.03 (C_1), 145.79 (C_5), 142.31 (C_6), 136.84 , 136.82 (C_3), 124.55 , 124.39 (C_2), 120.50 , 120.05 (C_4), 45.26 , 45.17 (C_{10}), 31.34 , 29.35 (C_8), 28.31 , 27.45 (C_9).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3384 (w), 3353 (w), 3280 (w), 3191 (m), 2971 (w), 1739 (w), 1656 (m), 1638 (s), 1606 (m), 1583 (s), 1552 (s), 1478 (s), 1443 (s), 1399 (s), 1363 (m), 1326 (m), 1299 (m), 1244 (m), 1203 (m), 1177 (m), 1131 (m), 1069 (m), 1049 (m), 995 (m), 963 (m), 905 (w), 864 (w), 840 (w), 797 (s), 748 (m), 679 (m).

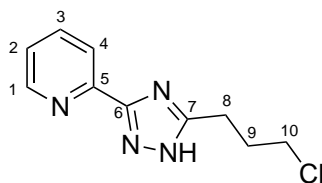
Elementaranalyse $C_{10}H_{13}ClN_4O + 1/6 \text{ H}_2\text{O}$ (243.69 g/mol):

theor.: C 49.29 % H 5.51 % N 22.99 %

exp.: C 49.33 % H 5.51 % N 22.78 %

5.2.5.5 2-(5-(3-Chloropropyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (18)

4-Chlor-*N'*-(imino(pyridin-2-yl)methyl)butanhydrazid (**17**) (14.79 g, 61.43 mmol) wurde in eine Sublimationsapparatur gegeben und für 4 h bei 150°C sublimiert. Die Abspaltung von Wasser kann an der starken Gasentwicklung im geschmolzenen Edukt beobachtet werden. Da das Produkt nur in sehr geringen Mengen sublimierte, wurde das bereits sublimierte Produkt und der braune Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt kann als stark hygroskopischer, beiger Feststoff erhalten werden. Nach einiger Zeit an Luft entsteht durch die starke Hygroskopie ein braunes Harz, welches durch Ausheizen im Vakuum wieder wasserfrei zurückgewonnen werden kann.



Summenformel: $C_{10}H_{11}ClN_4$ $M = 222.67 \text{ g/mol}$
 9.02 g (40.51 mmol, 66 %), beiger Feststoff

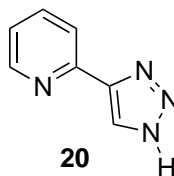
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 10.10$ (br s, 1H, NH), 8.78 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.33 (q, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H_3, H_4), 7.80 (t, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 3.47 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H, H_{10}), 2.96 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, H_8), 1.99 – 1.85 (m, 2H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 158.71$ (C_6), 153.77 (C_7), 146.72 (C_1), 143.68 (C_5), 142.01 (C_3), 126.38 (C_2), 122.81 (C_4), 59.63 (C_{10}), 30.19 (C_9), 22.24 (C_8).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3160 (m), 2971 (m), 2943 (m), 2923 (m), 1738 (m), 1610 (m), 1549 (m), 1515 (w), 1473 (m), 1455 (m), 1435 (m), 1366 (m), 1288 (m), 1229 (m), 1217 (m), 1150 (m), 1119 (m), 1050 (s), 995 (s), 911 (m), 793 (s), 747 (s), 728 (s), 704 (s).

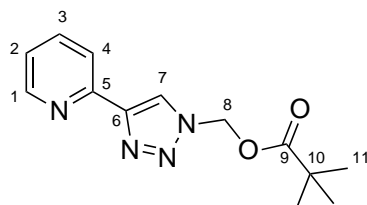
5.2.6 2-(*NH*-1,2,3-Triazol-4-yl)pyridin (20)

Der Ligand kann in einer mehrstufigen Synthese nach der Vorschrift von Loren *et al.*^[91] hergestellt werden. Das als Edukt benötigte 2-Ethynylpyridin kann nach der Vorschrift von Mal'kina *et al.*^[92] in einer zweistufigen Reaktionsfolge synthetisiert werden.



5.2.6.1 4-(Pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (19)

Azidomethylpivalat (1.11 g, 7.07 mmol) und 2-Ethynylpyridin (729.6 mg, 7.08 mmol) wurden in einer Mischung aus *tert*-BuOH und Wasser (jeweils 10 ml) gelöst, mit Natriumascorbat (432.0 mg, 2.16 mmol) und einer Kupfer(II)sulfatlösung (2.50 g, 10.13 mmol in 10 ml H_2O) versetzt und für 24 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Ethylacetat (3 × 10 ml) extrahiert, die organische Phase anschließend mit 5 %iger Ammoniaklösung (3 × 15 ml) und gesättigter Natriumchloridlösung (2 × 10 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt.



Summenformel: $C_{13}H_{16}N_4O_2$ $M = 260.29 \text{ g/mol}$

1.59 g (6.11 mmol, 86 %), beiger Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.59$ (d, $J = 4.3 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.37 (s, 1H, H_7), 8.16 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.77 (td, $J = 7.8, 1.5 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 7.24 (dd, $J = 6.8, 5.3 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 6.29 (s, 2H, H_8), 1.18 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 9H, H_{11}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 177.64$ (C_9), 149.92 (C_6), 149.68 (C_1), 149.08 (C_5), 137.03 (C_3), 123.40 und 123.26 (C_2), 120.55 (C_7), 114.59 (C_4), 69.97 (C_8), 38.91 (C_{10}), 26.94 (C_{11}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2976 (w), 1727 (s), 1605 (m), 1573 (w), 1553 (w), 1467 (m), 1420 (m), 1388 (m), 1364 (m), 1278 (m), 1235 (m), 1140 (s), 1079 (s), 1051 (s), 1035 (s), 1011 (m), 986 (s), 943 (m), 919 (m), 840 (m), 821 (m), 786 (s), 766 (m), 746 (s), 712 (m), 697 (m).

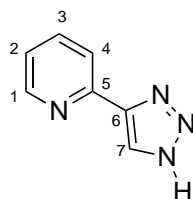
Elementaranalyse $C_{13}H_{16}N_4O_2 + 1/7 \text{ H}_2\text{O}$ (262.87 g/mol):

theor.: C 59.40 % H 6.24 % N 21.31 %

exp.: C 59.85 % H 6.47 % N 20.85 %

5.2.6.2 2-(*NH*-1,2,3-Triazol-4-yl)pyridin (**20**)

Zur Abspaltung der Schutzgruppe wurde Ligand **19** (1.59 g, 6.11 mmol) in Methanol (20 ml) suspendiert, mit Natronlauge versetzt (1 M, 18.0 ml, 18.0 mmol) und für 1 h bei RT gerührt. Danach wurde die klare Lösung mit HCl neutralisiert und mit Ethylacetat (3 x 80 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung (2 x 40 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Abspaltung der Schutzgruppe nur teilweise funktioniert hatte.



Summenformel: $C_7H_6N_4$ $M = 146.15 \text{ g/mol}$

680.9 mg (4.66 mmol, 76 %), hellbeiger Feststoff

^1H -NMR (400 MHz, MeOD) δ = 8.57 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H_1), 8.30 (s, 1H, H_7), 8.00 (t, J = 9.9 Hz, 1H, H_4), 7.88 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H_3), 7.34 (dd, J = 6.8, 5.2 Hz, 1H, H_2).

^{13}C -NMR (101 MHz, MeOD) δ = 150.73 (C_1), 150.37 und 150.31 (C_5 und C_6), 138.87 (C_3), 134.30 (C_7), 124.80 und 124.57 (C_2), 122.24 und 122.01 (C_4).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3151 (w), 3119 (w), 2963 (w), 2767 (w), 1602 (m), 1561 (m), 1532 (w), 1512 (m), 1470 (m), 1436 (m), 1410 (w), 1392 (w), 1377 (m), 1357 (w), 1307 (m), 1284 (m), 1260 (m), 1205 (w), 1165 (w), 1092 (m), 1074 (s), 1053 (m), 1027 (m), 1005 (s), 985 (m), 970 (s), 893 (m), 860 (m), 782 (s), 741 (s), 710 (s), 694 (m).

5.3 Heterogenisierung der Liganden

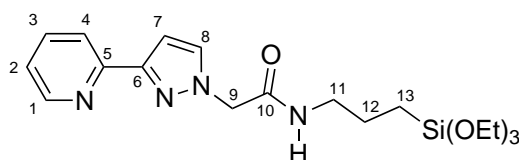
5.3.1 Aktivierung von Siliziumdioxid

Zur Aktivierung von Siliziumdioxid (15.0 g, 0.25 mol) wurde rauchende Salzsäure (50 ml) zugegeben und für 4 h bei 100 °C gerührt.^[93] Danach wurde das Kieselgel abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Trockenschrank bei 100 °C für 4 h vorgetrocknet. Komplet wasserfrei wurde das Kieselgel durch Trocknen am ÖPV bei 250 °C für 6 h.

5.3.2 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-1-yl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)acetamid (21)

Analog zur Synthesevorschrift von Jia *et al.*^[33] wurden unter Stickstoffatmosphäre Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (**1**) (4.06 g, 17.58 mmol) und 3-Trimethoxysilylpropylamin (3.18 ml, 3.16 g, 17.64 mmol) für 2 Stunden auf 150 °C erhitzt. Das entstandene Ethanol wurde im ÖPV entfernt.

Es zeigte sich in NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass ein Teil der Methoxygruppen durch Ethoxygruppen des Eduktes ausgetauscht wurden.



Summenformel: C₁₉H₃₀N₄O₄Si M = 406.55 g/mol

5.73 g (14.1 mmol, 80 %), braunes Öl

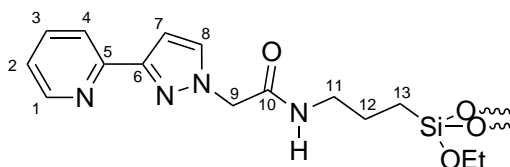
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.53 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H₁), 7.82 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H₄), 7.62 (dd, J = 7.5, 6.6 Hz, 1H, H₃), 7.45 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H₈), 7.11 (dt, J = 12.8, 6.4 Hz, 1H, H₂), 6.85 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H₇), 6.44 (s, 1H, NH), 4.77 (s, 2H, H₉), 3.13 (dd, J = 12.8, 6.4 Hz, 2H, H₁₁), 1.49 – 1.43 (m, 2H, H₁₂), 0.45 (t, 2H, H₁₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 166.84 (C₁₀), 153.41 (C₆), 151.78 (C₅), 149.43 (C₁), 136.41 (C₈), 132.47 (C₃), 122.58 (C₂), 120.06 (C₄), 105.41 (C₇), 58.41 (O-CH₂-CH₃), 50.32 (C₉), 41.67 (C₁₁), 22.60 (C₁₂), 18.13 (O-CH₂-CH₃), 7.06, 6.65, 6.21 (C₁₃).

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3282 (w), 3087 (w), 2928 (w), 1655 (s), 1594 (m), 1560 (m), 1493 (m), 1459 (m), 1432 (m), 1402 (m), 1362 (m), 1276 (m), 1260 (m), 1236 (m), 1197 (m), 1113 (s), 1015 (s), 927 (m), 891 (m), 760 (s), 711 (s), 692 (s).

5.3.3 Ligand 1 heterogenisiert auf Kieselgel (22)

Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (**1**) (486.10 mg, 2.10 mmol) wurde mit 3-(Triethoxy-silyl)-propylamin (474.0 mg, 0.50 ml, 2.22 mmol) unter Stickstoffatmosphäre für 2 h bei 150 °C erhitzt. Anschließend wurde aktiviertes Siliziumdioxid (1.00 g, 16.65 mmol) und trockenes Ethanol (20 ml) hinzugegeben und für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am ÖPV entfernt.



Summenformel: $C_{15}H_{20}N_4O_{18}Si_9$ $M = 797.10$ g/mol

1.42 g (1.78 mmol, 85 %), weißes Pulver

Verhältnis Ligand : Kieselgel = 1 : 8, 2-fach gebunden

^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper) $\delta = 167.75$ (C_{10}), 150.92 (C_1), 135.82 (C_3 , C_8), 121.83 (C_2 , C_4), 104.38 (C_7), 53.40 (C_9), 41.49 (C_{12}), 20.94 (C_{11}), 8.94 (C_{13}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3286 (w), 2973 (w), 2929 (w), 1664 (w), 1595 (w), 1567 (w), 1494 (w), 1459 (w), 1440 (w), 1439 (w), 1402 (w), 1364 (w), 1037 (s), 955 (s), 764 (s), 717 (m), 694 (m).

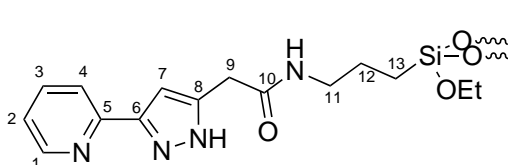
Elementaranalyse: $C_{15}H_{20}N_4O_{18}Si_9 + H_2O + EtOH$ (861.19 g/mol):

theor.: C 23.71 % H 3.28 % N 6.51 %

exp.: C 23.97 % H 3.17 % N 6.78 %

5.3.4 Ligand 7 heterogenisiert auf Kieselgel (23)

3-(Triethoxysilyl)propylamin (520.3 mg, 2.35 mmol) und 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-essigsäureethylester (**7**) (541.8 mg, 2.34 mmol) wurden für 2 h bei 150 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit trockenem Ethanol (20 ml) versetzt. Zu der braunen Lösung wurde aktiviertes Siliziumdioxid (1.14 g, 19.00 mmol) gegeben und für 7 Tage bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wurde abpipetiert, der Niederschlag mit Ethanol gewaschen und der Feststoff am ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_{15}H_{20}N_4O_{28}Si_{13}$ $M = 1069.44$ g/mol

1.02 g (0.95 mmol, 40 %), beiges Pulver

Verhältnis Ligand : Kieselgel = 1 : 12, 2-fach gebunden

^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper-NMR) $\delta = 170.74$ (C_{10}), 148.21 (C_1), 141.58 (C_2), 138.25 (C_3), 121.04 (C_4), 103.55 (C_7), 56.62 (O- CH_2 - CH_3), 42.11 (C_{12}), 33.83 (C_9), 21.61 (C_{11}), 15.45 (O- CH_2 - CH_3), 9.30 (C_{13}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1648 (w), 1059 (s), 965 (w), 787 (m), 746 (w), 725 (w).

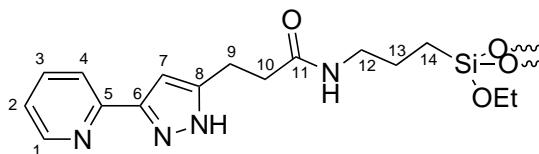
Elementaranalyse: $C_{15}H_{20}N_4O_{28}Si_{13} + 3 H_2O$ (1123.49 g/mol):

theor.: C 16.04 % H 2.33 % N 4.99 %

exp.: C 15.72 % H 2.57 % N 4.75 %

5.3.5 Ligand 10 heterogenisiert auf Kieselgel (24)

3-(Triethoxysilyl)propylamin (577.1 mg, 2.61 mmol) und 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-propansäureethylester (**10**) (637.1 mg, 2.60 mmol) wurden für 2 h bei 150 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit trockenem Ethanol (20 ml) versetzt. Zu der braunen Lösung wurde aktiviertes Siliziumdioxid (1.26 g, 20.96 mmol) gegeben und für 7 Tage bei RT gerührt. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert, der Niederschlag mit Ethanol gewaschen und der Feststoff am ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_{16}H_{22}N_4O_{40}Si_{19}$ M = 1443.97 g/mol

1.72 g (1.19 mmol, 46 %), beiges Pulver

Verhältnis Ligand : Kieselgel = 1 : 18, 2-fach gebunden

^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper-NMR) δ = 173.32 (C_{11}), 149.49 (C_1), 136.25 (C_3), 120.41 (C_2 , C_4), 101.58 (C_7), 58.78 (C_9), 42.04 (C_{12}), 34.23 (C_{10}), 22.28 (C_{13}), 9.21 (C_{14}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1642 (w), 1600 (w), 1565 (w), 1052 (s), 787 (m), 703 (w).

Elementaranalyse: $C_{16}H_{22}N_4O_{40}Si_{19} + 6 H_2O$ (1552.06 g/mol):

theor.: C 12.38 % H 2.21 % N 3.61 %

exp.: C 12.41 % H 2.35 % N 3.63 %

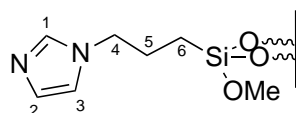
5.3.6 Ligand 18 heterogenisiert auf Kieselgel (26)

5.3.6.1 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-1*H*-imidazol auf Kieselgel (25)

Der Linker wurde analog zur Synthesevorschrift von Corriu *et al.*^[29] synthetisiert und anschließend auf aktiviertem Kieselgel in Methanol heterogenisiert.

Unter Schutzgasatmosphäre wurde Natriumhydrid (809.3 mg, 33.72 mmol) in trockenem THF (35 ml) suspendiert, im Eisbad gekühlt und mit Imidazol (2.25 g, 33.08 mmol in 20 ml trockenem THF) tropfenweise versetzt. Nachdem die heftige H₂-Entwicklung ca. 30 min nach Zugabe beendet war, wurde 3-Iodopropyltrimethoxysilan (5.9 ml, 8.74 g, 30.13 mmol) zugegeben und die weiße Suspension für 24 h refluxiert. Die Reaktionslösung wurde unter Schutzgas über Celite filtriert, das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Produkt 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-1*H*-imidazol durch Destillation als klare Flüssigkeit (3.62 g, 15.72 mmol, 52 %) erhalten.

Zur Anbindung auf Kieselgel wurde das zuvor erhaltene Produkt unter Schutzgas in trockenem Methanol (25 ml) gelöst, mit aktiviertem Siliziumdioxid (4.00 g, 66.58 mmol) versetzt und für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt.



Summenformel: C₆H₉N₂O₃Si₄ M = 365.49 g/mol

4.84 g (13.23 mmol, 84 %), weißes Pulver

Verhältnis Ligand : Kieselgel = 1 : 3

¹³C-NMR (126 MHz, Festkörper) δ = 136.60 (C₁), 126.96 (C₂), 119.21 (C₃), 48.34 (C₄), 24.51 (C₅), 9.26 (C₆).

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1742 (w), 1509 (w), 1365 (w), 1201 (m), 1060 (s), 920 (m), 794 (m), 744 (m), 701 (m).

Elementaranalyse: C₆H₉N₂O₃Si₄ (365.49 g/mol):

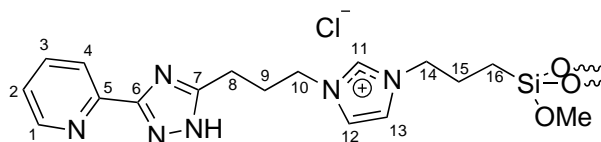
theor.: C 19.72 % H 2.48 % N 7.66 %

exp.: C 19.73 % H 3.24 % N 7.13 %

5.3.6.2 Heterogenisierung zu Ligand 26

Unter Schutzgasatmosphäre wurde das wasserfreie 2-(5-(3-Chloropropyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)-pyridin (**18**) (1.18 g, 5.32 mmol) in einer Mischung aus trockenem Methanol und trockenem Acetonitril (2 ml : 10 ml) gelöst und mit 1-(3-(Trimethoxysilyl)propyl)-1*H*-imidazol-funktionalisiertem Kieselgel (**25**) (1.81 g, 4.26 mmol) versetzt. Die Suspension wurde für 2 Tage unter Rückfluss gerührt, die überstehende Lösung abkanüliert und der Rückstand mit trockenem Methanol gewaschen. Das funktionalisierte Kieselgel wurde am ÖPV getrocknet.

Die Anbindung des Liganden an das funktionalisierte Kieselgel hat nur teilweise funktioniert. Die Elementaranalyse zeigt, dass unter den Reaktionsbedingungen der Imidazollinker teilweise abgespalten wurde, und nur ca. 1/3 der verbliebenen Linker mit Ligand **18** reagierten. Die Summenformel und die molare Masse sind entsprechend angegeben (2 SiO₂ : 2 heterogenisierten Linker : 1 heterogenisiertem Ligand).



Summenformel: C₂₉H₅₉ClN₁₀O₃₃Si₁₄ M = 1504.48 g/mol

1.63 g (1.08 mmol, 25 %), weißes Pulver

Verhältnis Ligand : Kieselgel = 1 : 13

¹³C-NMR (126 MHz, Festkörper-NMR) δ = 158.44 (C₁₁), 147.15 (C₁), 138.27 (C₃), 135.59 (C₂), 126.28 (C₁₂), 119.92 (C₁₃), 49.97 (C₁₄), 29.24 (C₉), 23.81 (C₁₅), 8.78 (C₁₆).

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3315 (w), 3068 (w), 2932 (w), 2885 (w), 1595 (w), 1514 (w), 1446 (w), 1419 (w), 1036 (s), 938 (m), 923 (m), 795 (m), 745 (m), 704 (m),

Elementaranalyse: C₂₉H₅₉ClN₁₀O₃₃Si₁₄ (1504.48 g/mol):

theor.: C 23.15 % H 3.95 % N 9.31 %

exp.: C 22.61 % H 3.40 % N 10.01 %

5.4 Synthese der Palladiumkomplexe

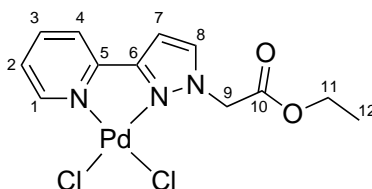
5.4.1 Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid als Komplexvorstufe

Allgemeine Vorschrift:

Im jeweiligen Lösungsmittel wurden der entsprechende Ligand und die Palladiumvorstufe im Verhältnis 1 : 1 gelöst und für 24 h bei RT gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit trockenem Diethylether (40 ml) gewaschen und am ÖPV getrocknet.

5.4.1.1 Dichlorido[ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat]palladium(II) (27)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus Ethyl-2-(4-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (**1**) (60.1 mg, 0.26 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid (105.6 mg, 0.28 mmol) in trockenem Acetonitril (10 ml).



Summenformel: $C_{12}H_{13}Cl_2N_3O_2Pd$ $M = 408.58 \text{ g/mol}$

62.0 mg (0.15 mmol, 58 %), oranges Pulver

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 9.05$ (d, $J = 5.3 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.03 (td, $J = 7.7, 1.3 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 7.91 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, H_8), 7.89 (d, $J = 2.9 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.43 (ddd, $J = 7.4, 5.9, 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 6.99 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 1H, H_7), 5.65 (s, 2H, H_9), 4.17 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, H_{11}), 1.23 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H, H_{12}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 166.31$ (C_{10}), 152.30 (C_6), 150.25 (C_5), 149.46 (C_1), 140.08 (C_3), 137.27 (C_8), 124.29 (C_2), 121.54 (C_4), 104.36 (C_7), 61.37 (C_{11}), 52.98 (C_9), 13.65 (C_{12}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3137 (w), 3107 (w), 3001 (w), 2951 (w), 1725 (s), 1612 (w), 1460 (w), 1446 (m), 1417 (w), 1372 (m), 1345 (s), 1255 (s), 1233 (s), 1194 (m), 1158 (w), 1146 (m), 1103 (m), 1089 (w), 1022 (m), 970 (w), 872 (m), 805 (m), 772 (s), 744 (w), 715 (m), 692 (m).

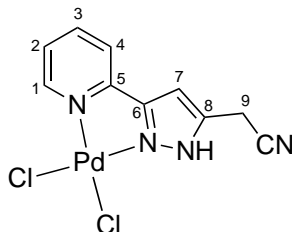
Elementaranalyse $C_{12}H_{13}Cl_2N_3O_2Pd$ (408.58 g/mol):

theor.: C 35.28 % H 3.21 % N 10.28 %

exp.: C 35.06 % H 3.26 % N 10.42 %

5.4.1.2 Dichlorido[2-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)acetonitril]palladium(II) (28)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-acetonitril (**5**) (39.6 mg, 0.21 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid (79.4 mg, 0.21 mmol) in trockenem Acetonitril (10 ml).



Summenformel: $C_{10}H_8Cl_2N_4Pd$ $M = 361.52 \text{ g/mol}$
 44.8 mg (0.12 mmol, 57 %), gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 14.38$ (s, 1H, NH), 8.87 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.27 (d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 2H, H_3 , H_4), 7.66 (dd, $J = 9.3, 5.3 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 7.36 (s, 1H, H_7), 4.27 (s, 2H, H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 151.59$ (C_5), 150.47 (C_6), 149.57 (C_1), 141.34 (C_3), 137.95 (C_8), 125.52 (C_2), 122.72 (C_4), 118.09 (CN), 104.63 (C_7), 15.02 (C_9).

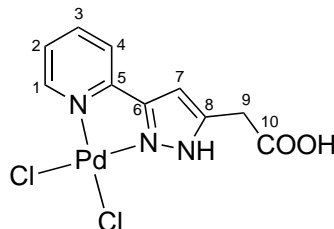
IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3519 (w), 3456 (w), 3104 (w), 3086 (w), 2924 (w), 1617 (m), 1568 (m), 1529 (w), 1471 (s), 1445 (m), 1413 (w), 1358 (m), 1293 (m), 1249 (w), 1209 (w), 1122 (m), 1089 (w), 1056 (w), 996 (w), 928 (w), 902 (w), 825 (s), 777 (s), 746 (m).

Elementaranalyse: $C_{10}H_8Cl_2N_4Pd + H_2O$ (379.54 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|-----------|
| theor.: | C 31.65 % | H 2.66 % | N 14.76 % |
| exp.: | C 31.87 % | H 2.69 % | N 14.80 % |

5.4.1.3 Dichlorido[2-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)essigsäure]palladium(II) (29)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-essigsäure (**6**) (52.9 mg, 0.26 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid (99.8 mg, 0.26 mmol) in trockenem Acetonitril (10 ml).



Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd}$ $M = 380.52 \text{ g/mol}$
41.9 mg (0.11 mmol, 43 %), hellgelber Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆) δ = 14.01 (s, 1H, NH), 8.88 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H, H₁), 8.24 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, H₃, H₄), 7.64 (t, *J* = 5.1 Hz, 1H, H₂), 7.17 (s, 1H, H₇), 3.87 (s, 2H, H₉).

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆) δ = 169.91 (C₁₀), 150.97 (C₁), 150.78 (C₅), 149.47 (C₆), 141.58 (C₃), 141.15 (C₈), 125.12 (C₂), 122.28 (C₄), 105.05 (C₇), 31.06 (C₉).

IR $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3176 (m), 3134 (m), 1710 (s), 1569 (m), 1468 (m), 1444 (m), 1393 (m), 1326 (m), 1294 (w), 1262 (m), 1224 (m), 1207 (m), 1187 (s), 1161 (m), 1118 (m), 1085 (m), 1053 (w), 1027 (m), 992 (m), 829 (m), 783 (s), 716 (m), 680 (m).

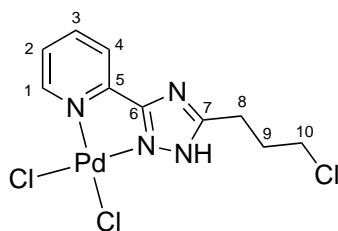
Elementaranalyse $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Pd} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (389.53 g/mol):

theor.: C 30.83 % H 2.59 % N 10.79 %

exp.: C 30.69 % H 2.49 % N 10.67 %

5.4.1.4 Dichlorido[2-(5-(3-chloropropyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin]palladium(II) (30)

Die Synthese erfolgte abweichend von der allgemeinen Vorschrift aus wasserfreiem 2-(5-(3-Chloropropyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (**18**) (75.0 mg, 0.29 mmol), gelöst in trockenem Methanol (5 ml) und Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid (95.5 mg, 0.25 mmol), gelöst in trockenem Acetonitril (5 ml). Der entstandene Niederschlag wurde mit trockenem Acetonitril (40 ml) gewaschen.



Summenformel: $C_{10}H_{11}Cl_3N_4Pd$ $M = 400.00 \text{ g/mol}$
 53.7 mg (0.13 mmol, 52 %), gelber Feststoff

1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) $\delta = 15.39$ (s, 1H, NH), 9.02 (d, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.28 (td, $J = 7.7, 1.3 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 8.14 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.76 (ddd, $J = 7.4, 6.0, 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 3.43 (t, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 2H, H_{10}), 3.25 – 3.17 (m, 2H, H_8), 1.89 – 1.82 (m, 2H, H_9).

^{13}C -NMR (101 MHz, $DMSO-d_6$) $\delta = 160.19$ (C_6), 149.36 (C_1), 147.35 (C_5), 141.46 (C_3), 126.87 (C_2), 122.04 (C_4), 59.74 (C_{10}), 30.81 (C_9), 21.79 (C_8).

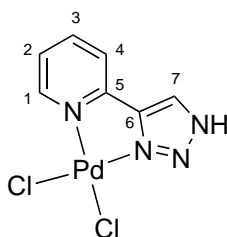
IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3215 (m), 3075 (m), 2942 (m), 1618 (m), 1578 (m), 1561 (m), 1539 (m), 1516 (m), 1479 (s), 1451 (m), 1390 (m), 1342 (w), 1315 (w), 1282 (m), 1255 (m), 1154 (s), 1092 (s), 1053 (s), 1031 (s), 1007 (m), 989 (s), 912 (m), 785 (s), 747 (s), 721 (s), 702 (s).

Elementaranalyse: $C_{10}H_{11}Cl_3N_4Pd$ (400.00 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|-----------|
| theor.: | C 30.03 % | H 2.77 % | N 14.01 % |
| exp.: | C 30.20 % | H 3.59 % | N 13.56 % |

5.4.1.5 Dichlorido[2-(*NH*-1,2,3-Triazol-4-yl)pyridin]palladium(II) (31)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 2-(*NH*-1,2,3-Triazol-4-yl)pyridin (**20**) (36.7 mg, 0.25 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid (98.0 mg, 0.26 mmol) in trockenem Acetonitril (10 ml). Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde das Rohprodukt mit trockenem Acetonitril (40 ml) gewaschen.



Summenformel: $C_7H_6Cl_2N_4Pd$ $M = 323.48 \text{ g/mol}$
 45.2 mg (0.14 mmol, 56 %), hellgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 9.30 und 9.17 (s, 1H, H_7), 8.98 (d, J = 5.9 Hz, 1H, H_1), 8.33 – 8.26 (m, 1H, H_3), 8.20 (d, J = 7.2 Hz, 1H, H_4), 7.73 – 7.66 (m, 1H, H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO-d_6) δ = 149.46 (C_1), 148.55 (C_5), 146.47 (C_6), 141.37 (C_3), 125.35 (C_2), 124.25 (C_7), 121.93 (C_4).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3096 (m), 3040 (w), 1619 (w), 1585 (w), 1467 (w), 1428 (w), 1278 (m), 1153 (m), 1127 (w), 1105 (w), 1085 (m), 1049 (w), 1029 (w), 971 (w), 818 (m), 778 (s), 711 (w), 698 (w)

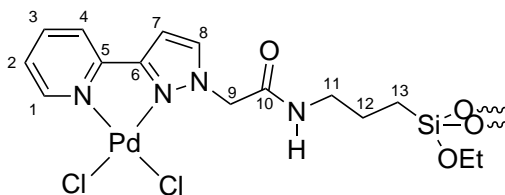
Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (323.48 g/mol):

theor.: C 25.99 % H 1.87 % N 17.32 %

exp.: C 26.70 % H 2.18 % N 16.97 %

5.4.1.6 Komplexierung mit Ligand 22 zu Komplex 32

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus Ligand **22** (200.0 mg, 0.25 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)dichlorid (95.1 mg, 0.25 mmol) in trockenem Acetonitril (10 ml). Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wird das Rohprodukt mit trockenem Acetonitril (40 ml) gewaschen.



Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{18}\text{PdSi}_9$ $M = 974.43$ g/mol

185.2 mg (0.19 mmol, 76 %), beiger Feststoff

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Festkörper) δ = 167.68 (C_{10}), 151.72 (C_1), 139.03 (C_3 , C_8), 123.16 (C_2 , C_4), 105.28 (C_7), 54.59 (C_9), 42.20 (C_{12}), 22.63 (C_{11}), 9.36 (C_{13}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3288 (w), 3234 (w), 3113 (w), 3094 (w), 1664 (w), 1614 (w), 1546 (w), 1445 (w), 1052 (s), 961 (m), 774 (m), 711 (w), 688 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{18}\text{PdSi}_9 + \text{EtOH}$ (1020.50 g/mol):

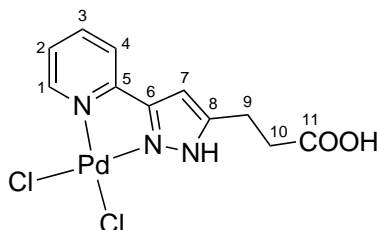
theor.: C 20.01 % H 2.57 % N 5.49 %

exp.: C 20.23 % H 2.59 % N 5.59 %

5.4.2 Palladium(II)chlorid als Komplexvorstufe

5.4.2.1 Dichlorido[3-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure]palladium(II) (33)

Ligand **9** (107.5 mg, 0.5 mmol) wurde in Ethanol (15 ml) heiß gelöst und mit einer rotbraunen Suspension von Palladium(II)chlorid (87.7 mg, 0.5 mmol) in Ethanol (15 ml) versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort schwarz und wurde für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt.



Summenformel: $C_{11}H_{11}Cl_2N_3O_2Pd$ $M = 394.55$ g/mol
 168.9 mg (0.43 mmol, 83 %), olivgrünes Pulver

^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper) $\delta = 174.75$ (C_{11}), 149.25 (C_1), 147.53 (C_5), 144.61 (C_6), 141.31 (C_3), 124.63 (C_4), 122.37 (C_2), 106.76 (C_7), 33.35 (C_{10}), 20.55 (C_9).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3136 (m), 3094 (m), 1713 (s), 1613 (w), 1559 (m), 1524 (w), 1466 (m), 1444 (m), 1428 (m), 1398 (m), 1343 (w), 1323 (w), 1295 (m), 1256 (w), 1199 (m), 1148 (s), 1116 (m), 1079 (m), 1053 (w), 1022 (w), 994 (m), 966 (w), 941 (w), 904 (w), 884 (w), 855 (w), 822 (m), 779 (s), 731 (m).

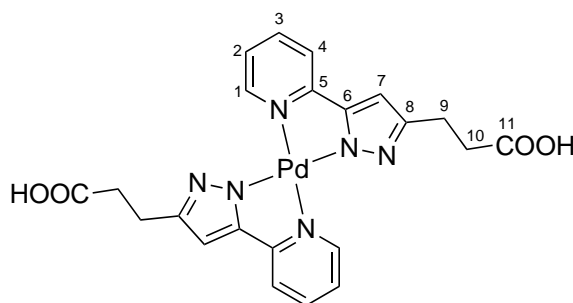
Elementaranalyse: $C_{11}H_{11}Cl_2N_3O_2Pd + 1/6 PdCl_2$ (424.11 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|----------|
| theor.: | C 31.15 % | H 2.61 % | N 9.91 % |
| exp.: | C 31.29 % | H 2.80 % | N 9.82 % |

5.4.3 Palladium(II)acetat als Komplexvorstufe

5.4.3.1 Bis[3-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-ylato)propansäure]palladium(II) (34)

Ligand **9** (108.1 mg, 0.50 mmol) wurde in Ethanol (20 ml) gelöst und mit Palladium(II)acetat (56.7 mg, 0.25 mmol) versetzt. Die zuerst hellbraune Reaktionslösung färbte sich mit der Zeit hellgelb und wurde für 24 h bei RT gerührt. Während der Reaktionszeit hatte sich ein beiger Feststoff gebildet. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt im ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_{22}H_{22}N_6O_4Pd$ $M = 540.87 \text{ g/mol}$
 59.3 mg (0.11 mmol, 44 %), beiger Feststoff

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, Festkörper) $\delta = 182.45$ (C_{11}), 153.32 (C_1), 149.76 (C_5), 148.79 (C_6), 147.22 (C_3), 137.68 (C_4), 118.25 (C_2), 98.87 (C_7), 31.25 (C_{10}), 21.22 (C_9).

$\text{IR } \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 2971 \text{ (w)}, 2930 \text{ (w)}, 1738 \text{ (m)}, 1708 \text{ (m)}, 1687 \text{ (m)}, 1613 \text{ (m)}, 1543 \text{ (w)}, 1484 \text{ (w)}, 1456 \text{ (m)}, 1424 \text{ (w)}, 1403 \text{ (w)}, 1386 \text{ (m)}, 1363 \text{ (m)}, 1340 \text{ (w)}, 1305 \text{ (w)}, 1284 \text{ (m)}, 1259 \text{ (w)}, 1207 \text{ (s)}, 1160 \text{ (m)}, 1058 \text{ (w)}, 1014 \text{ (w)}, 988 \text{ (w)}, 956 \text{ (w)}, 778 \text{ (s)}, 758 \text{ (s)}, 743 \text{ (m)}, 708 \text{ (m)}.$

Elementaranalyse: $C_{22}H_{20}N_6O_4Pd + 3/2 \text{ H}_2\text{O}$ (565.88 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|-----------|
| theor.: | C 46.70 % | H 4.10 % | N 14.85 % |
| exp.: | C 46.46 % | H 3.95 % | N 15.20 % |

5.5 Synthese der Rutheniumkomplexe

5.5.1 Precursor für Rutheniumkomplexe

- Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)dichlorid wurde nach der Literaturvorschrift von Stephenson *et al.*^[102] synthetisiert.
- Zur Synthese von Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid wurde nach der Vorschrift von Dulière *et al.*^[111] vorgegangen.
- Nach der Vorschrift von Ahmad *et al.*^[150] wurde Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid hergestellt.

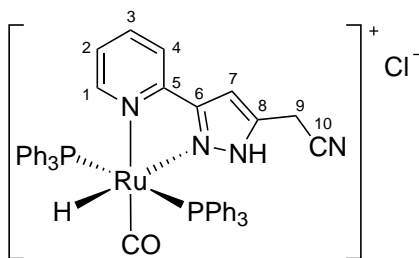
5.5.2 Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid als Komplexvorstufe

Allgemeine Vorschrift:

Der entsprechende Ligand und die Rutheniumvorstufe wurden im Verhältnis 1 : 1 getrennt in trockenem, entgastem Dichlormethan (2 × 5 ml) gelöst, zusammengegeben und anschließend bei RT für 20 h gerührt. Danach wurde entweder das Lösungsmittel am ÖPV teilweise entfernt und die Reaktionsmischung zur Kristallisation gebracht (Variante A), oder, bei bereits entstandenem Feststoff, dieser abfiltriert, mit trockenem, entgastem Dichlormethan (10 ml) gewaschen und am ÖPV getrocknet (Variante B).

5.5.2.1 Carbonylhydridobis(triphenylphosphan)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)acetonitril]ruthenium(II) (35)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift B aus 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)acetonitril (**5**) (11.6 mg, 0.06 mmol) und Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid (59.7 mg, 0.06 mmol).



Summenformel: $C_{47}H_{40}ClN_4OP_2Ru$ $M = 875.32 \text{ g/mol}$

39.4 mg (0.04 mmol, 67 %), weißer Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) $\delta = 14.41$ (s, 1H, NH), 7.64 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, H_3), 7.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H_4), 7.45 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, H_1), 7.39 – 7.25 (m, 30H, Ph), 7.22 (td, $J = 7.5$, 2.1 Hz, 1H, freies PPh_3), 6.78 (s, 1H, H_7), 6.36 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H, H_2), 4.06 (s, 2H, H_9), -11.99 (t, $J = 19.8$ Hz, 1H, Ru–H).

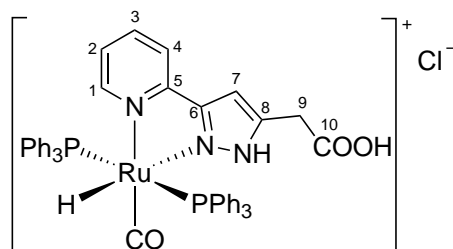
^{13}C -NMR (151 MHz, MeOD) δ = 156.10 (C_1), 151.66 (C_5), 151.23 (C_6), 138.78 (C_3), 138.48 (C_8), 134.40 (t, J = 5.6 Hz, Ph), 133.29 (t, J = 22.1 Hz, Ph), 131.32 (Ph), 129.50 (Ph), 126.20 (C_2), 122.97 (C_4), 116.88 (C_{10}), 105.09 (C_7), 15.14 (C_9).

^{31}P -NMR (243 MHz, MeOD) δ = 45.73 (d, J = 10.9 Hz, komplexiertes PPh_3), -5.83 (s, freies PPh_3).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3333 (w), 3231 (w), 1930 (m), 1654 (w), 1638 (w), 1609 (w), 1568 (w), 1518 (w), 1480 (w), 1459 (w), 1435 (w), 1350 (w), 1089 (s), 1073 (s), 999 (m), 983 (m), 919 (w), 884 (w), 836 (w), 816 (w), 763 (m), 743 (s), 697 (s).

5.5.2.2 Carbonylhydridobis(triphenylphosphan)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)essigsäure]ruthenium(II) (**36**)

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde Komplex **36** aus 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)essigsäure (**6**) (33.7 mg, 0.17 mmol) und Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid (148.8 mg, 0.16 mmol), jeweils gelöst in trockenem, entgastem Dichlormethan (2 × 5 ml), durch refluxieren für 3 h hergestellt. Nach der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel am ÖPV entfernt und trockenes, entgastes Methanol (5 ml) zur Kristallisation zugegeben. Es entstanden Einkristalle die zur Röntgenstrukturanalytik geeignet waren. Die Diskussion der erhaltenen Struktur fand bereits in Kapitel 3.5.1 statt. Die NMR-Spektren sind auf Grund der Überlagerung der aromatischen Signale durch die Phenylphosphan-Gruppen nur schlecht interpretierbar.

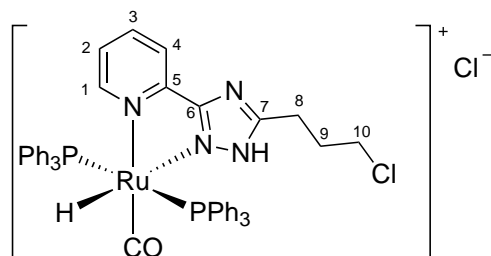


Summenformel: $\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$ M = 894.32 g/mol
17.9 mg (0.02 mmol, 12 %), farblose Kristalle

5.5.2.3 Carbonylhydridobis(triphenylphosphan)[2-(5-(3-chloropropyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin]ruthenium(II) (**37**)

Die Synthese erfolgte abweichend von der allgemeinen Vorschrift aus wasserfreiem 2-(5-(3-Chloropropyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (**18**) (50.7 mg, 0.23 mmol) und Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid (217.7 mg, 0.23 mmol), jeweils gelöst in trockenem, entgastem Methanol (2 × 5 ml). Nachdem die Reaktionslösung für 20 h bei RT gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt, das Rohprodukt zur Kristallisation in trockenem Dichlormethan (3 ml) gelöst und mit trockenem Pentan überschichtet.

Die erhaltenen Kristalle waren zur röntgenspektroskopischen Analyse geeignet. Die erhaltene Struktur wurde in Kapitel 3.5.1 diskutiert. Die NMR-Spektren wurden von unkristallinem Material aufgenommen, da nicht genügend Kristalle entstanden waren, um diese NMR-spektroskopisch zu vermessen. Die Spektren zeigen ebenfalls, dass der gewünschte Komplex synthetisiert werden konnte, sind aber noch verunreinigt.



Summenformel: $C_{47}H_{43}Cl_2N_4OP_2Ru$ $M = 913.79 \text{ g/mol}$
 36.6 mg (0.04 mmol, 17 %), gelbe Kristalle / gelber Feststoff

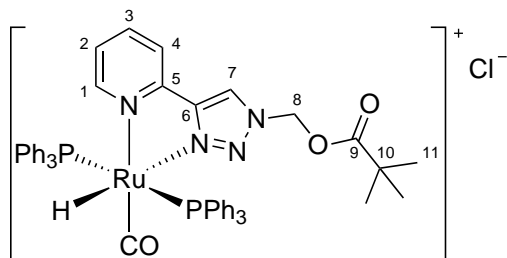
IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3358 (m), 3053 (w), 1925 (s), 1610 (m), 1547 (m), 1508 (w), 1478 (m), 1433 (m), 1342 (w), 1290 (w), 1251 (w), 1183 (w), 1160 (w), 1125 (w), 1092 (m), 1053 (m), 998 (m), 916 (w), 837 (m), 797 (m), 743 (s), 693 (s).

Elementaranalyse: $C_{47}H_{43}Cl_2N_4OP_2Ru + 1 \text{ H}_2\text{O}$ (933.83 g/mol):

theor.: C 60.45 % H 5.07 % N 6.00 %
 exp.: C 60.99 % H 5.24 % N 5.51 %

5.5.2.4 Carbonylhydridobis(triphenylphosphan)[4-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat]ruthenium(II) (38)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift A aus 4-(Pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (**19**) (32.6 mg, 0.13 mmol) und Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium-(II)chlorid (119.1 mg, 0.13 mmol).



Summenformel: $C_{50}H_{48}ClN_4O_3P_2Ru$ $M = 951.41 \text{ g/mol}$
 59.2 mg (0.06 mmol, 48 %), rotbraunes Harz

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 10.24 (s, 1H, H_7), 8.28 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H_4), 8.00 (d, J = 5.2 Hz, 1H, H_1), 7.71 – 7.42 (m, 15H, Ph), 7.23 (t, J = 7.3 Hz, 15H, Ph), 7.05 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H_3), 6.78 (t, J = 6.4 Hz, 1H, H_2), 6.00 (s, 2H, H_8), 1.05 (s, 9H, H_{11}), -10.99 (t, J = 18.9 Hz, 1H, Ru–H).

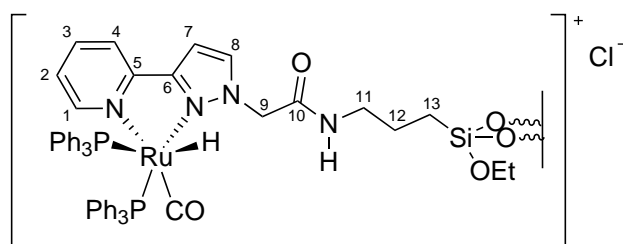
^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3) δ = 44.67 (s, komplexiertes PPh_3), 29.23 (s, oxidiertes PPh_3), -5.46 (s, freies PPh_3).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 176.25 (C_9), 151.51 (C_1), 147.63 (C_5), 147.60 (C_6), 133.95 - 128.43 (Ph), 128.25 (C_7), 127.28 (C_3), 124.59 (C_2), 123.97 (C_4), 71.07 (C_8), 38.74 (C_{10}), 26.92 (C_{11}).

5.5.2.5 Komplexierung mit Ligand 22 zu Komplex 39

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift B aus Ligand **22** (102.8 mg, 0.13 mmol) und Carbonylhydridotris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid (121.6 mg, 0.13 mmol).

Im Festkörper-NMR-Spektrum der Verbindung sind zwar Peaks zu erkennen, jedoch sind diese trotz langer Messzeit aufgrund der geringen Konzentration an Ligand, und damit an Komplex auf dem Kieselgel, so gering, dass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war.



Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{ClN}_4\text{O}_{19}\text{P}_2\text{Si}_9\text{Ru}$ $M = 1487.22 \text{ g/mol}$
 89.2 mg (0.06 mmol, 46 %), gelber Feststoff

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1664 (w), 1596 (w), 1567 (w), 1436 (w), 1044 (s), 794 (m), 721 (w), 694 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{ClN}_4\text{O}_{19}\text{P}_2\text{Si}_9\text{Ru} + \text{PPh}_3 + 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1919.37 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|----------|
| theor.: | C 45.05 % | H 3.68 % | N 2.92 % |
| exp.: | C 44.98 % | H 3.94 % | N 3.03 % |

5.5.3 Tetrakis(dimethylsulfoxid)ruthenium(II)dichlorid als Komplexvorstufe

Allgemeine Vorschrift:

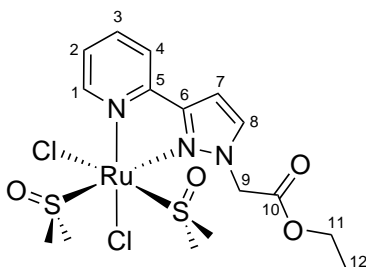
Die Rutheniumvorstufe und der entsprechende Ligand wurden im Verhältnis 1 : 1 getrennt in trockenem Methanol gelöst und für 20 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel teilweise am ÖPV entfernt und das Produkt auskristallisiert.

5.5.3.1 Dichloridobis(dimethylsulfoxid)[ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat]ruthenium(II) (40)

Die Synthese erfolgte abweichend von der allgemeinen Vorschrift aus Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (**1**) (148.8 mg, 0.64 mmol) und Tetrakis(dimethylsulfoxide)ruthenium(II)-chlorid (319.6 mg, 0.66 mmol), die für 5 h unter Rückfluss reagierten. Das Lösungsmittel wurde anschließend teilweise destillativ entfernt und das Produkt zur Kristallisation bei -20 °C gelagert.

Die erhaltenen Kristalle waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Struktur wurde bereits in Kapitel ?? diskutiert.

Aufgrund von unterschiedlicher Konfiguration um das Ruthenium liegt im NMR ein doppelter Signalsatz im Verhältnis 1 : 0.4 vor. Diese sind der zur besseren Übersichtlichkeit mit Index a für das Hauptisomer und Index b für das Nebenisomer gekennzeichnet. Die Integrale des Spektrums sind so gewählt, dass 1 Molekül Hauptisomer : 0.4 Molekülen Nebenisomer vorliegen.



Summenformel: $C_{16}H_{25}Cl_2N_3O_4RuS_2$ $M = 559.49 \text{ g/mol}$
 36.7 mg (0.07 mmol, 10 %), orange Kristalle

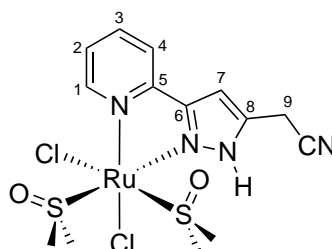
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) $\delta = 9.45$ (d, $J = 5.8 \text{ Hz}$, 1H, H_{1a}), 9.06 (d, $J = 5.8 \text{ Hz}$, 0.4H, H_{1b}), 7.59 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, H_{4a}), 7.55 – 7.51 (m, 2.8H, H_{3a} , H_{4b} , H_8), 7.46 (d, $J = 2.9 \text{ Hz}$, 0.4H, H_{3b}), 7.02 – 6.95 (m, 1.4H, H_{2a} , H_{2b}), 6.74 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 1H, H_{7a}), 6.69 (d, $J = 2.9 \text{ Hz}$, 0.4H, H_{7b}), 3.91 – 3.80 (m, 3.8H, H_{11}), 3.17 (s, 4H, DMSO), 3.12 (d, $J = 3.7 \text{ Hz}$, 5H, DMSO), 2.21 – 2.17 (m, 9H, DMSO), 2.04 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2.8H, H_9), 0.94 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 4.2H, H_{12}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) $\delta = 168.15$ (C_{10a}), 167.05 (C_{10b}), 155.80 (C_{1a}), 154.83 (C_{6b}), 153.15 (C_{1b}), 152.95 (C_{6a}), 152.28 (C_{5b}), 151.64 (C_{5a}), 137.19 (C_{3a}), 136.50 (C_{8a}), 136.37 (C_{3b}), 136.07 (C_{8b}), 123.24 (C_{4a}), 122.99 (C_{4b}), 120.95 (C_{2a}), 120.53 (C_{2b}), 104.93 (C_{7b}), 104.36 (C_{7a}), 61.16 (C_{11a}), 61.09 (C_{11b}), 44.34 (DMSO), 44.18 (DMSO), 43.04 (C_9), 40.12 (DMSO), 13.46 (C_{12}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3089 (w), 3000 (w), 2926 (w), 1733 (s), 1617 (w), 1513 (w), 1473 (w), 1445 (w), 1428 (w), 1380 (w), 1315 (w), 1294 (w), 1259 (m), 1225 (s), 1173 (w), 1151 (w), 1098 (s), 1082 (s), 1059 (m), 1007 (s), 969 (m), 919 (m), 899 (m), 876 (w), 799 (w), 777 (s), 718 (m), 676 (s).

5.5.3.2 Dichloridobis(dimethylsulfoxid)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)acetonitril]ruthenium(II) (41)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-acetonitril (**5**) (47.1 mg, 0.26 mmol) und Tetrakis(dimethylsulfoxide)ruthenium(II)chlorid (124.1 mg, 0.26 mmol).



Summenformel: $C_{14}H_{20}Cl_2N_4O_2RuS_2$ $M = 512.44 \text{ g/mol}$
 95.7 mg (0.19 mmol, 69 %), cremefarbener Feststoff

^1H -NMR (600 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 13.50$ (s, 1H, NH), 8.57 (d, $J = 4.2 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 7.83 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, H_3, H_4), 7.31 (s, 1H, H_2), 6.80 (s, 1H, H_7), 4.00 (s, 2H, H_9), 3.39 und 3.29 (s, 3H, DMSO), 3.13 (s, 3H, DMSO), 2.47 – 2.45 (m, 6H, DMSO).

^{13}C -NMR (151 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 149.46$ (C_1), 137.39 (C_3), 123.17 (C_2), 120.08 (C_4), 118.46 (CN), 102.87 (C_7), 46.04 (DMSO), 44.45 (DMSO), 42.63 (DMSO), 36.89 (DMSO), 16.66 (C_9).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3215 (w), 3141 (w), 3060 (w), 3029 (w), 3003 (w), 2923 (w), 2893 (w), 1602 (w), 1571 (w), 1489 (m), 1466 (w), 1429 (w), 1404 (w), 1311 (w), 1286 (w), 1272 (w), 1219 (w), 1189 (w), 1152 (w), 1119 (s), 1097 (s), 1020 (s), 1008 (s), 968 (m), 921 (w), 825 (m), 795 (m), 740 (w), 718 (m), 680 (m).

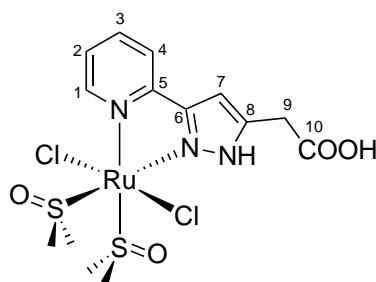
Elementaranalyse: $C_{14}H_{22}Cl_2N_4O_2RuS_2 + 2/3 \text{ DMSO}$ (563.19 g/mol):

| | | | | |
|---------|-----------|----------|----------|-----------|
| theor.: | C 32.70 % | H 4.06 % | N 9.95 % | S 15.18 % |
| exp.: | C 32.67 % | H 4.57 % | N 9.51 % | S 15.63 % |

5.5.3.3 Dichloridobis(dimethylsulfoxid)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)essigsäure]ruthenium(II) (42)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-essigsäure (**6**) (41.5 mg, 0.20 mmol) und Tetrakis(dimethylsulfoxide)ruthenium(II)chlorid (98.1 mg, 0.20 mmol).

Von der Verbindung konnten Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur wurde bereits in Kapitel 3.5.2 diskutiert. Aufgrund unterschiedlicher Konfigurationen am Ruthenium sind die NMR-Spektren sehr komplex. Die Signale eines Atoms spalten in 2 bis 3 Einzelsignale auf. Es wird daher darauf verzichtet die chemischen Verschiebungen hier darzustellen.

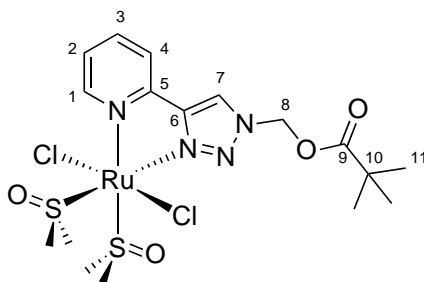


Summenformel: $C_{14}H_{21}Cl_2N_3O_4RuS_2$ $M = 531.44 \text{ g/mol}$

33.5 mg (0.06 mmol, 31 %), rote Kristalle

5.5.3.4 Dichloridobis(dimethylsulfoxid)[4-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat]ruthenium(II) (43)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 4-(Pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (**19**) (52.3 mg, 0.20 mmol) und Tetrakis(dimethylsulfoxide)ruthenium(II)chlorid (98.1 mg, 0.20 mmol).



Summenformel: $C_{17}H_{28}Cl_2N_4O_4RuS_2$ $M = 588.53 \text{ g/mol}$

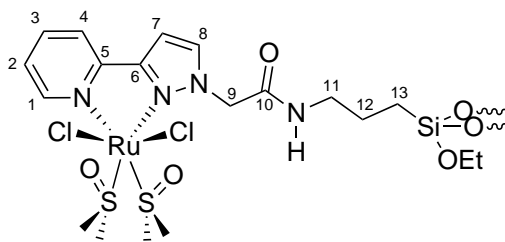
51.7 mg (0.09 mmol, 45 %), orange Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) $\delta = 9.64$ (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 9.28 (s, $J = 13.5 \text{ Hz}$, 1H, H_7), 8.25 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 8.15 (td, $J = 7.7, 1.5 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 7.66 (ddd, $J = 7.3, 5.7, 1.3 \text{ Hz}$, 1H, H_2), $6.56 - 6.49$ (m, 2H, H_8), 3.43 (d, $J = 4.4 \text{ Hz}$, 6H, DMSO), 3.19 (d, $J = 4.5 \text{ Hz}$, 6H, DMSO), 1.21 (s, 9H, H_{11}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, MeOD) $\delta = 178.16$ (C_9), 153.23 (C_1), 150.86 (C_6), 141.30 (C_5), 139.84 (C_3), 127.37 (C_7), 125.81 (C_2), 122.63 (C_4), 72.35 (C_8), 45.35 (DMSO), 42.97 (DMSO), 27.40 (C_{11}), 27.35 (C_{11}).

5.5.3.5 Komplexierung mit Ligand 22 zu Komplex 44

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus Ligand **22** (200.0 mg, 0.25 mmol) und Tetrakis(dimethylsulfoxide)ruthenium(II)chlorid (121.6 mg, 0.25 mmol). Nach der Reaktion wurde das Lösungsmittel destillativ vollständig entfernt.



Summenformel: $C_{19}H_{32}Cl_2N_4O_{20}RuS_2Si_9$ $M = 1125.35 \text{ g/mol}$

148.7 mg (0.11 mmol, 44 %), oranges Pulver

Verhältnis SiO_2 : Ligand = 8 : 1, 2-fach gebunden

^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper) $\delta = 166.76$ (C_{10}), 151.83 (C_1), 138.59 (C_3), 133.52 (C_8), 122.00 (C_2 , C_4), 105.26 (C_7), 58.00 ($O-CH_2-CH_3$), 53.73 (C_9), 48.39 (C_{11}), $46.73 - 38.63$ (DMSO), 21.60 (C_{12}), 17.84 ($O-CH_2-CH_3$), 9.28 (C_{13}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3006 (w), 1665 (w), 1432 (w), 1410 (w), 1092 (s), 1018 (s), 975 (s), 918 (s), 774 (m), 716 (m), 677 (m).

Elementaranalyse: $C_{19}H_{32}Cl_2N_4O_{20}RuS_2Si_9 + 2 \text{ DMSO} + H_2O$ (1299.63 g/mol):

| | | | | |
|---------|-----------|----------|----------|-----------|
| theor.: | C 21.26 % | H 3.57 % | N 4.31 % | S 9.87 % |
| exp.: | C 20.67 % | H 4.01 % | N 3.49 % | S 10.56 % |

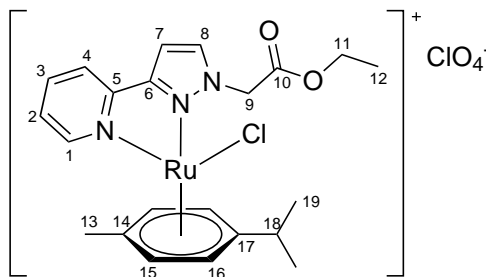
5.5.4 Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)dimer als Komplexvorstufe

Allgemeine Vorschrift:

Die Rutheniumvorstufe wurde in trockenem Acetonitril (20 ml) gelöst und mit Silberperchlorat im Verhältnis 1 : 2 versetzt. Nach 2 h rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im ÖPV entfernt, der gelbe Niederschlag mit trockenem Dichlormethan (10 ml) versetzt und die Lösung abkanüliert. Der Rückstand wurde nochmals mit trockenem Dichlormethan (10 ml) gewaschen. Die entstandene Lösung des Rutheniumperchloratkomplexes wurde mit einer Lösung des Liganden im Verhältnis 1 : 1 versetzt und für 20 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde am ÖPV teilweise entfernt, die Lösung mit Eiswasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet.

5.5.4.1 Chlorido(η^6 -*para*-cymol)[ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat]ruthenium(II)-perchlorat (45)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus Ethyl-2-(3-(pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)acetat (**1**) (58.2 mg, 0.28 mmol), gelöst in trockenem Dichlormethan (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (76.8 mg, 0.13 mmol) und Silberperchlorat (53.9 mg, 0.26 mmol).



Summenformel: $C_{22}H_{27}Cl_2N_3O_6Ru$ $M = 601.44$ g/mol
66.5 mg (0.11 mmol, 44 %), gelbes Pulver

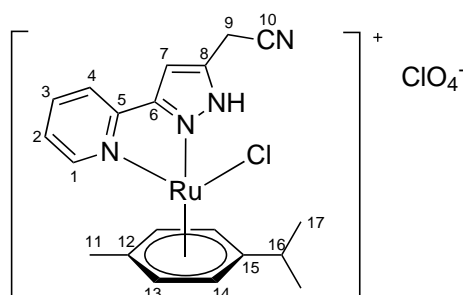
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 9.02$ (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, H_1), 7.85 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H_4), 7.74 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H_3), 7.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, H_2), 7.23 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H_8), 6.75 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H_7), 5.72 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H, H_{15} , H_{16}), 5.59 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H_{15} , H_{16}), 5.42 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H, H_{15} , H_{16}), 5.37 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H_{15} , H_{16}), 5.09 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, H_9), 4.01 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H_{11}), 2.13 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H, H_{18}), 1.94 (s, 3H, H_{13}), 1.01 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, H_{12}), 0.65 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, H_{19}), 0.59 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, H_{19}).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 166.07$ (C_{10}), 155.01 (C_1), 150.20 (C_6), 149.82 (C_5), 139.20 (C_3), 138.55 (C_4), 125.30 (C_8), 121.92 (C_2), 105.16 (C_7), 87.55 (C_{15} , C_{16}), 82.59 (C_{15} , C_{16}), 80.55 (C_{15} , C_{16}), 79.95 (C_{15} , C_{16}), 62.28 (C_{11}), 53.28 (C_9), 30.18 (C_{18}), 21.64 (C_{19}), 20.96 (C_{19}), 18.38 (C_{13}), 13.45 (C_{12}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3122 (w), 2969 (w), 1746 (m), 1614 (w), 1507 (w), 1466 (w), 1440 (m), 1415 (w), 1397 (w), 1376 (m), 1347 (w), 1257 (m), 1216 (m), 1166 (w), 1149 (w), 1076 (s), 1027 (s), 1003 (s), 962 (m), 932 (w), 884 (m), 862 (m), 797 (m), 773 (s), 713 (m), 688 (m).

5.5.4.2 Chlorido(η^6 -*para*-cymol)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)acetonitril]ruthenium(II)perchlorat (46)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-acetonitril (**5**) (48.0 mg, 0.26 mmol), gelöst in trockenem Dichlormethan (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (75.7 mg, 0.12 mmol) und Silberperchlorat (54.5 mg, 0.26 mmol).



Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Ru}$ $M = 554.39 \text{ g/mol}$

46.5 mg (0.08 mmol, 34 %), gelbes Pulver

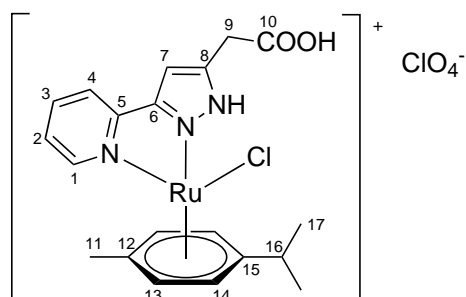
^1H -NMR (400 MHz, MeOD) $\delta = 9.29$ (d, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.02 (td, $J = 7.8, 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 7.91 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.45 (ddd, $J = 7.3, 5.8, 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 6.93 (s, 1H, H_7), 6.03 (d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{13}, \text{H}_{14}$), 5.91 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{13}, \text{H}_{14}$), 5.82 (d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{13}, \text{H}_{14}$), 5.67 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{13}, \text{H}_{14}$), 2.57 (dt, $J = 13.8, 6.9 \text{ Hz}$, 1H, H_{16}), 2.25 (s, 3H, H_{11}), 2.16 (s, 2H, H_9), 1.02 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, H_{17}), 0.97 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, H_{17}).

^{13}C -NMR (101 MHz, MeOD) $\delta = 156.06$ (C_1), 153.54 (C_5), 151.66 (C_6), 143.16 (C_8), 140.58 (C_3), 125.16 (C_2), 122.43 (C_4), 104.22 (C_7), 86.16 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{14}$), 86.01 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{14}$), 85.02 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{14}$), 82.84 ($\text{C}_{13}, \text{C}_{14}$), 32.31 (C_{16}), 30.67 (C_9), 22.18 (C_{17}), 19.06 (C_{11}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2964 (w), 2928 (w), 1612 (m), 1470 (w), 1448 (m), 1410 (w), 1385 (w), 1259 (m), 1217 (w), 1200 (w), 1185 (w), 1157 (w), 1077 (s), 1015 (s), 929 (m), 869 (m), 791 (s), 699 (m), 674 (m).

5.5.4.3 Chlorido(η^6 -*para*-cymol)[2-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)essigsäure]-ruthenium(II)perchlorat (47)

Die Synthese erfolgte abweichend von der allgemeinen Vorschrift aus 2-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)essigsäure (**6**) (51.4 mg, 0.25 mmol), der als Feststoff zu der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)dimer (78.8 mg, 0.13 mmol) und Silberperchlorat (55.7 mg, 0.27 mmol) gegeben wurde. Da der Ligand während einer Reaktionszeit von 16 h nicht in Lösung ging, wurde das Lösungsmittel am ÖPV entfernt, trockenes Methanol (20 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde durch Entfernen des Lösungsmittels am ÖPV erhalten.



Summenformel: $C_{20}H_{23}Cl_2N_3O_6Ru$ $M = 573.39 \text{ g/mol}$

76.5 mg (0.13 mmol, 52 %), oranges Harz

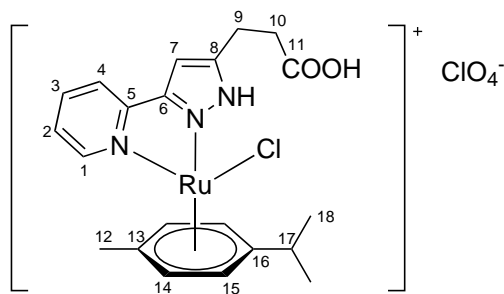
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD) $\delta = 9.37$ (d, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.11 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, H_3), 8.04 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.59 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 1H, H_2), 7.03 (s, 1H, H_7), 6.30 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H_{13} , H_{14}), 6.07 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H_{13} , H_{14}), 5.92 (dd, $J = 9.6, 6.4 \text{ Hz}$, 2H, H_{13} , H_{14}), 4.11 (s, 2H, H_9), 2.58 (dt, $J = 13.8, 6.9 \text{ Hz}$, 1H, H_{16}), 2.27 (s, 3H, H_{11}), 0.99 (2 \times d, $J = 10.5, 7.0 \text{ Hz}$, 6H, H_{17}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, MeOD) $\delta = 170.78$ (C_{10}), 156.56 (C_1), 152.06 (C_5), 151.90 (C_6), 144.38 (C_8), 141.00 (C_3), 126.61 (C_2), 123.41 (C_4), 105.58 (C_7), 104.79 (C_{12}), 86.97 (C_{13} , C_{14}), 85.66 (C_{13} , C_{14}), 84.13 (C_{13} , C_{14}), 82.65 (C_{13} , C_{14}), 32.26 (C_9), 31.96 (C_{16}), 22.32 (C_{17}), 19.19 (C_{11}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3087 (w), 2970 (w), 2929 (w), 1725 (m), 1616 (m), 1576 (w), 1469 (m), 1449 (m), 1389 (w), 1326 (w), 1300 (w), 1254 (w), 1217 (m), 1161 (m), 1054 (s), 990 (m), 928 (m), 882 (m), 829 (m), 778 (s), 752 (m), 718 (m), 694 (m).

5.5.4.4 Chlorido(η^6 -*para*-cymol)[3-(3-(pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)propansäure]ruthenium(II)perchlorat (48)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-propansäure (**9**) (57.0 mg, 0.26 mmol), gelöst in trockenem Methanol (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (75.7 mg, 0.12 mmol) und Silberperchlorat (54.5 mg, 0.26 mmol).



Summenformel: $C_{21}H_{25}Cl_2N_3O_6Ru$ $M = 587.42 \text{ g/mol}$

60.2 mg (0.10 mmol, 42 %), oranges Harz

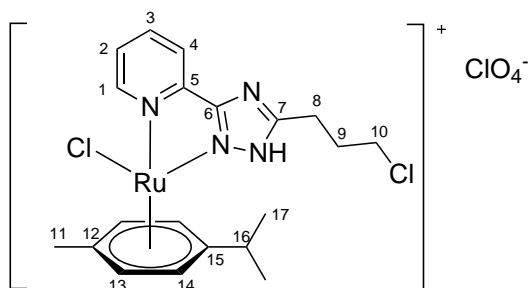
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD) δ = 9.36 (d, J = 5.5 Hz, 1H, H_1), 8.12 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H_3), 8.04 (d, J = 7.4 Hz, 1H, H_4), 7.58 (t, J = 6.0 Hz, 1H, H_2), 6.96 (s, 1H, H_7), 6.13 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H_{14} , H_{15}), 6.02 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H_{14} , H_{15}), 5.91 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H_{14} , H_{15}), 5.77 (d, J = 6.1 Hz, 1H, H_{14} , H_{15}), 3.20 – 3.13 (m, 2H, H_{10}), 2.81 (t, J = 6.3 Hz, 2H, H_9), 2.59 (dt, J = 13.8, 6.9 Hz, 1H, H_{17}), 2.27 (s, 3H, H_{12}), 1.01 (2 x d, J = 18.0, 6.9 Hz, 6H, H_{18}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, MeOD) δ = 175.20 (C_{11}), 156.62 (C_1), 152.20 (C_5), 151.29 (C_6), 141.06 (C_3), 126.65 (C_2), 123.53 (C_4), 104.00 (C_7), 86.61 (C_{14} , C_{15}), 85.20 (C_{14} , C_{15}), 84.91 (C_{16}), 84.57 (C_{14} , C_{15}), 83.04 (C_{14} , C_{15}), 82.19 (C_{13}), 33.70 (C_9), 32.40 (C_{17}), 22.54 (C_{10}), 22.24 (C_{18}), 19.13 (C_{12}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3134 (w), 3074 (w), 2968 (m), 2931 (w), 2873 (w), 1719 (m), 1614 (m), 1572 (m), 1531 (m), 1467 (m), 1448 (m), 1406 (m), 1389 (m), 1299 (m), 1253 (m), 1230 (m), 1201 (m), 1159 (m), 1057 (s), 989 (m), 929 (m), 880 (m), 816 (m), 780 (s), 753 (m), 709 (m), 688 (m), 671 (m).

5.5.4.5 Chlorido(η^6 -*para*-cymol)[2-(5-(3-chloropropyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin]ruthenium(II)perchlorat (49)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 2-(5-(3-Chloropropyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)pyridin (**18**) (78.6 mg, 0.35 mmol), gelöst in trockenem Methanol (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (96.1 mg, 0.16 mmol) und Silberperchlorat (66.1 mg, 0.32 mmol).



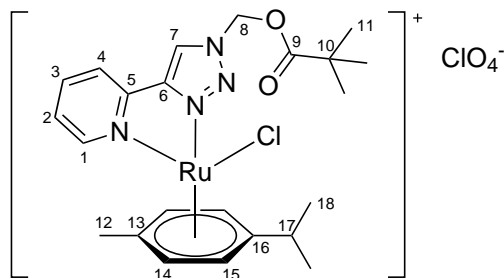
Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{Ru}$ $M = 592.87 \text{ g/mol}$
72.0 mg (0.12 mmol, 38 %), rotes Harz

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD) δ = 9.47 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H_1), 8.23 (t, J = 7.2 Hz, 1H, H_3), 8.09 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H_4), 7.73 (s, 1H, H_2), 5.97 (4 x d, J = 5.8 Hz, 4H, H_{13} , H_{14}), 3.69 (t, J = 6.0 Hz, 2H, H_{10}), 3.09 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H_8), 2.76 (dt, J = 13.2, 6.6 Hz, 1H, H_{16}), 2.23 (s, 3H, H_{11}), 2.14 – 2.02 (m, 2H, H_9), 1.12 (2 x d, J = 6.8 Hz, 6H, H_{17}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, MeOD) δ = 167.41 (C_7), 161.67 (C_6), 157.50 (C_1), 146.59 (C_5), 141.51 (C_3), 128.44 (C_2), 123.94 (C_4), 86.32 (C_{13} , C_{14}), 85.99 (C_{13} , C_{14}), 85.37 (C_{15}), 85.07 (C_{13} , C_{14}), 84.55 (C_{12}), 83.95 (C_{13} , C_{14}), 61.56 (C_{10}), 32.31 (C_{16}), 31.18 (C_9), 24.00 (C_8), 22.48 (C_{17}), 22.18 (C_{17}), 22.07, 18.96 (C_{11}).

5.5.4.6 Chlorido(η^6 -*para*-cymol)[4-(pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat]ruthenium(II)perchlorat (**50**)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift aus 4-(Pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (**19**) (65.1 mg, 0.25 mmol), gelöst in trockenem Acetonitril (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (76.8 mg, 0.13 mmol) und Silberperchlorat (53.9 mg, 0.26 mmol).



Summenformel: $C_{23}H_{30}Cl_2N_4O_6Ru$ $M = 630.48 \text{ g/mol}$

86.1 mg (0.14 mmol, 55 %), gelbes Pulver

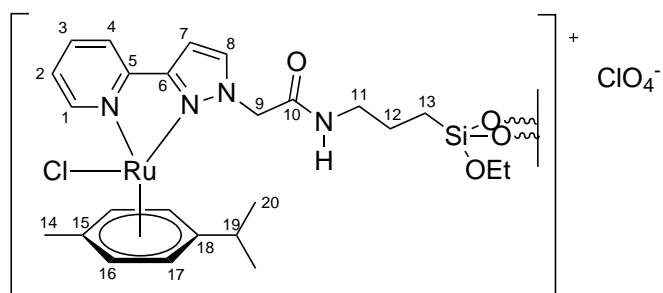
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 9.32$ (d, $J = 5.6 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 8.83 (s, 1H, H_7), 7.92 (d, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 2H, H_3 , H_4), 7.55 (td, $J = 6.1$, 2.6 Hz, 1H, H_2), 6.42 (dd, $J = 30.2$, 10.8 Hz, 2H, H_8), 5.98 – 5.93 (m, 2H, H_{14} , H_{15}), 5.82 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H_{14} , H_{15}), 5.70 (d, $J = 5.9 \text{ Hz}$, 1H, H_{14} , H_{15}), 2.81 (dt, $J = 13.8$, 6.9 Hz, 1H, H_{17}), 2.20 (s, 3H, H_{12}), 1.22 (s, 9H, H_{11}), 1.19 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, H_{18}), 1.13 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H, H_{18}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 177.51$ (C_9), 155.59 (C_1), 147.80 (C_6), 146.92 (C_5), 140.05 (C_3), 126.88 (C_2), 126.22 (C_7), 122.94 (C_4), 105.61 (C_{16}), 102.30 (C_{13}), 86.75 (C_{14} , C_{15}), 85.03 (C_{14} , C_{15}), 84.19 (C_{14} , C_{15}), 83.73 (C_{14} , C_{15}), 71.53 (C_8), 39.01 (C_{10}), 31.13 (C_{17}), 26.93 (C_{11}), 22.62 (C_{18}), 21.75 (C_{18}), 18.70 (C_{12}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3113 (w), 3078 (w), 2970 (w), 2935 (w), 2934 (w), 2875 (w), 1746 (m), 1623 (w), 1585 (w), 1540 (w), 1505 (w), 1458 (w), 1389 (w), 1366 (w), 1330 (w), 1275 (w), 1231 (w), 1202 (w), 1080 (s), 1036 (s), 943 (w), 931 (w), 878 (w), 853 (w), 779 (s), 753 (m), 699 (w), 675 (w).

5.5.4.7 Komplexierung mit Ligand 22 zu Komplex 51

Die Synthese erfolgte abweichend von der allgemeinen Vorschrift aus Ligand **22** (193.8 mg, 0.22 mmol), suspendiert in trockenem Dichlormethan (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (96.1 mg, 0.16 mmol) und Silberperchlorat (66.1 mg, 0.32 mmol). Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Produkt abfiltriert, mit Dichlormethan und Eiswasser (jeweils 5 ml) gewaschen und am ÖPV getrocknet.



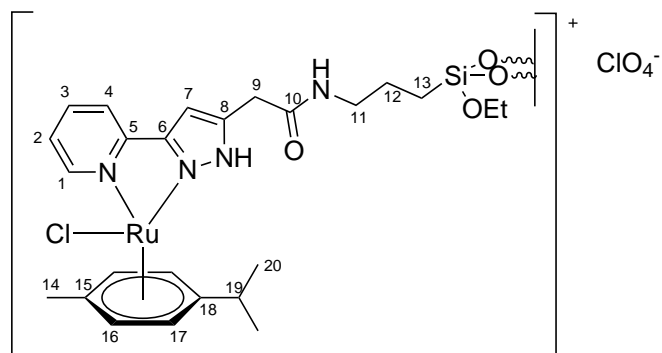
Summenformel: $C_{25}H_{34}Cl_2N_4O_{22}RuSi_9$ $M = 1167.30 \text{ g/mol}$
 123.5 mg (0.11 mmol, 48 %), grünliches Pulver

^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper) $\delta = 167.75$ (C_{10}), 150.38 (C_1), 137.24 (C_4 , C_8), 133.84 (C_3), 122.17 (C_2), 104.81 (C_7), 85.81 (C_{16} , C_{17}), 81.03 (C_{16} , C_{17}), 80.11 (C_{16} , C_{17}), 76.38 (C_{16} , C_{17}), 54.03 (C_9), 41.88 (C_{11}), 30.24 (C_{20}), 21.05 (C_{12} , C_{14}), 9.46 (C_{13}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1664 (w), 1553 (w), 1051 (s), 772 (m), 716 (w), 695 (w).

5.5.4.8 Komplexierung mit Ligand 23 zu Komplex 52

Die Synthese erfolgte abweichend von der allgemeinen Vorschrift aus Ligand **23** (281.5 mg, 0.19 mmol), suspendiert in trockenem Dichlormethan (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (96.1 mg, 0.16 mmol) und Silberperchlorat (66.1 mg, 0.32 mmol). Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Produkt abfiltriert, mit Dichlormethan und Eiswasser (jeweils 5 ml) gewaschen und am ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_{25}H_{34}Cl_2N_4O_{32}RuSi_{13}$ $M = 1439.63 \text{ g/mol}$

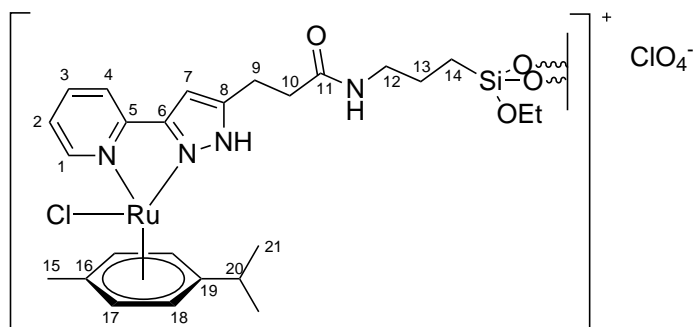
114.3 mg (0.08 mmol, 42 %), gelbes Pulver

^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper) $\delta = 169.84$ (C_{10}), 149.99 (C_1), 139.53 (C_3 , C_8), 122.35 (C_2 , C_4), 104.24 (C_7), 89.82 (C_{16} , C_{17}), 84.86 (C_{16} , C_{17}), 82.26 (C_{16} , C_{17}), 76.11 (C_{16} , C_{17}), 58.68 (C_9), 42.22 (C_{12}), 32.84 (C_{19}), 20.28 (C_{11}), 9.13 (C_{13}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1644 (w), 1060 (s), 964 (w), 963 (w), 786 (w), 753 (w), 722 (w), 689 (w).

5.5.4.9 Komplexierung mit Ligand 24 zu Komplex 53

Die Synthese erfolgte abweichend von der allgemeinen Vorschrift aus Ligand **24** (234.1 mg, 0.13 mmol), suspendiert in trockenem Dichlormethan (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (96.1 mg, 0.16 mmol) und Silberperchlorat (66.1 mg, 0.32 mmol). Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Produkt abfiltriert, mit Dichlormethan und Eiswasser (jeweils 5 ml) gewaschen und am ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_{26}H_{36}Cl_2N_4O_{44}RuSi_{19}$ $M = 1814.16 \text{ g/mol}$

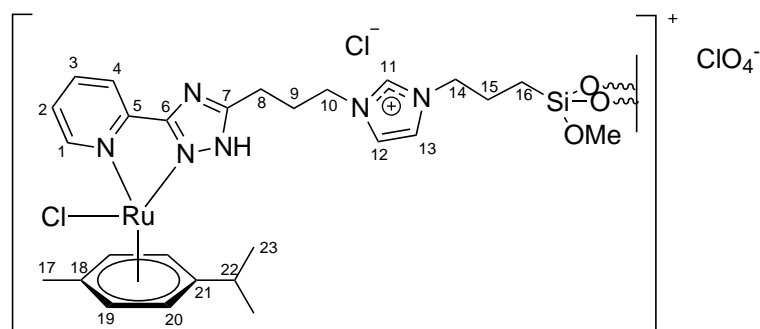
98.9 mg (0.05 mmol, 38 %), gelbes Pulver

^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper) $\delta = 172.15$ (C_{11}), 150.19 (C_1), 138.99 (C_3), 125.20 (C_2), 123.42 (C_4), 102.29 (C_7), 88.01 (C_{17} , C_{18}), 83.27 (C_{17} , C_{18}), 81.17 (C_{17} , C_{18}), 79.63 (C_{17} , C_{18}), 57.99 (C_9), 41.88 (C_{12}), 29.96 (C_{10}), 20.52 (C_{13}), 8.89 (C_{14}).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1642 (w), 1056 (s), 784 (m), 707 (w).

5.5.4.10 Komplexierung mit Ligand 26 zu Komplex 54

Die Synthese erfolgte abweichend von der allgemeinen Vorschrift aus Ligand **26** (162.8 mg, 0.11 mmol), suspendiert in trockenem Dichlormethan (5 ml), und der zuvor hergestellten Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)perchlorat-Lösung aus Dichlorido(η^6 -*para*-cymol)ruthenium(II)-dimer (96.1 mg, 0.16 mmol) und Silberperchlorat (66.1 mg, 0.32 mmol). Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Produkt abfiltriert, mit Dichlormethan und Eiswasser (jeweils 5 ml) gewaschen und am ÖPV getrocknet.



Summenformel: $C_{39}H_{73}Cl_3N_{10}O_{37}RuSi_{14}$ $M = 1874.67 \text{ g/mol}$

88.2 mg (0.05 mmol, 45 %), gelbes Pulver

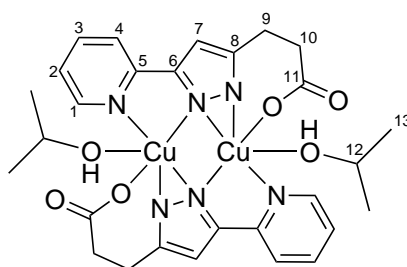
^{13}C -NMR (126 MHz, Festkörper) $\delta = 159.64 (C_1)$, $148.49 (C_3)$, $135.38 (C_{11})$, $126.28 (C_2, C_4)$, $120.62 (C_{12}, C_{13})$, $87.83 (C_{19}, C_{20})$, $81.79 (C_{19}, C_{20})$, $50.10 (C_{10}, C_{14})$, $29.99 (C)$, $23.25 (C_{23})$, $18.90 (C_{17})$, $8.85 (C_{16})$.

IR $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3141 (\text{w})$, $2970 (\text{w})$, $1047 (\text{s})$, $794 (\text{m})$, $750 (\text{m})$, $703 (\text{m})$.

5.6 Komplexe mit anderen Metallen

5.6.1 Kupfer(I)acetat als Komplexvorstufe (55)

3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-propansäure (**9**) (217.8 mg, 1.0 mmol) wurde in Ethanol (20 ml) heiß gelöst und mit einer Lösung aus Kupfer(I)acetat-Monohydrat (99.8 mg, 0.5 mmol) in Ethanol (10 ml) versetzt. Die Lösung wurde für 11 h unter Rückfluss erhitzt. Aus der Reaktionsmischung fiel ein türkisfarbener Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert, der Rückstand mit Wasser versetzt und abfiltriert. Der Feststoff wurde zur Kristallisation in Isopropanol gelöst. Es konnten blaue Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristallstruktur ist in Kapitel 3.6 diskutiert, die ausführlichen Angaben zur Struktur befinden sich im Anhang. Die Menge an erhaltenen Kristallen reichte nicht mehr für eine NMR-Analytik aus.



Summenformel: $C_{28}H_{34}Cu_2N_6O_6$ $M = 677.70 \text{ g/mol}$
 40.7 mg (0.06 mmol, 12 %), blaue Kristalle / blauer Feststoff

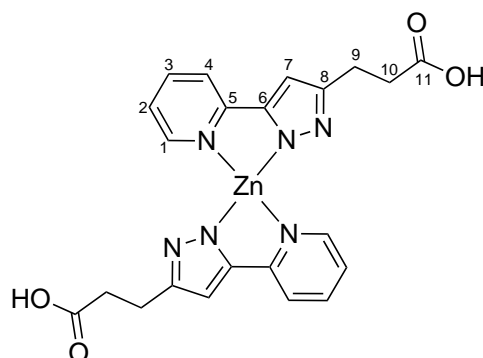
IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2971 (w), 1738 (s), 1586 (m), 1566 (m), 1523 (m), 1469 (m), 1451 (m), 1435 (m), 1422 (m), 1375 (s), 1334 (m), 1303 (m), 1283 (w), 1257 (m), 1217 (s), 1168 (m), 1118 (m), 1086 (m), 1058 (m), 1034 (m), 1018 (m), 980 (m), 926 (m), 907 (m), 884 (m), 823 (m), 779 (s), 704 (m), 670 (s).

Elementaranalyse: $C_{22}H_{18}Cu_2N_6O_4 + 2 H_2O$ (593.54 g/mol):

| | | | |
|---------|-----------|----------|-----------|
| theor.: | C 44.52 % | H 3.74 % | N 14.16 % |
| exp.: | C 44.37 % | H 3.85 % | N 14.04 % |

5.6.2 Zink(II)acetat als Komplexvorstufe (56)

3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-propansäure (**9**) (108.3 mg, 0.5 mmol) wurde in heißem Ethanol (10 ml) gelöst und mit einer Lösung aus Zink(II)acetat (46.0 mg, 0.25 mmol) in Ethanol (10 ml) versetzt. Es entstand sofort ein farbloser Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei RT gerührt. Nach dem destillativen Entfernen des Lösungsmittels blieb ein farbloser Feststoff zurück. Die Löslichkeit des Produktes war für eine ^{13}C -NMR-Analytik nicht ausreichend.



Summenformel: $C_{22}H_{22}N_6O_4Zn$ $M = 499.83 \text{ g/mol}$

54.9 mg (0.11 mmol, 44 %), farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 8.53$ (d, $J = 4.1 \text{ Hz}$, 1H, H_1), 7.87 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, H_4), 7.78 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H_3), $7.33 - 7.15$ (m, 1H, H_2), 6.59 (s, 1H, H_7), 2.82 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, H_{10}), 2.45 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, H_9).

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3200 (w), 3119 (w), 3060 (w), 3007 (w), 2971 (w), 2944 (w), 2842 (w), 2841 (w), 1695 (m), 1654 (m), 1583 (s), 1545 (m), 1484 (m), 1468 (m), 1450 (m), 1428 (m), 1409 (m), 1362 (m), 1332 (m), 1306 (m), 1258 (m), 1206 (m), 1188 (m), 1171 (s), 1154 (s), 1117 (m), 1085 (m), 1050 (m), 1024 (m), 1005 (m), 985 (m), 951 (m), 895 (m), 828 (m), 784 (s), 753 (s), 741 (s), 694 (m), 670 (m).

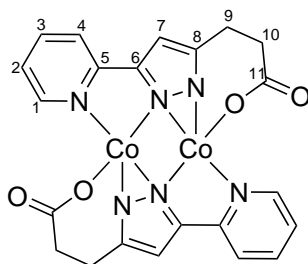
Elementaranalyse: $C_{22}H_{20}N_6O_4Zn + 3 \text{ H}_2\text{O}$ (551.86 g/mol):

theor.: C 47.88 % H 4.75 % N 15.23 %

exp.: C 47.18 % H 4.84 % N 15.61 %

5.6.3 Kobalt(III)acetat als Komplexvorstufe (Komplex 57)

3-(3-(Pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)-propansäure (**9**) (109.0 mg, 0.5 mmol) wurde in heißem Ethanol (25 ml) gelöst und mit einer Lösung von Kobalt(III)acetat-Tetrahydrat (77.5 mg, 0.29 mmol) in Ethanol (10 ml) versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich rot und wurde für 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ teilweise entfernt und die Lösung zum Auskristallisieren stehen gelassen. Da keine Kristallbildung stattfand wurde das Lösungsmittel komplett entfernt. Es konnte jedoch nicht genügend Feststoff zur NMR-Analytik erhalten werden.



Summenformel: $C_{22}H_{18}Co_2N_6O_4$ $M = 548.28 \text{ g/mol}$

23.5 mg (0.04 mmol, 13 %), roter Feststoff

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2971 (w), 1738 (s), 1608 (m), 1543 (s), 1448 (s), 1400 (s), 1378 (s), 1300 (m), 1255 (m), 1229 (s), 1217 (s), 1155 (m), 1112 (m), 1092 (m), 1052 (m), 1012 (m), 984 (s), 936 (m), 829 (m), 779 (s), 751 (s), 715 (s), 692 (s).

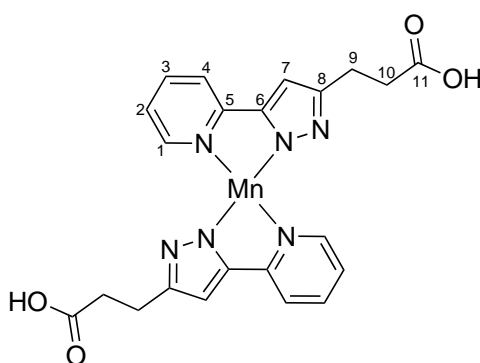
Elementaranalyse: $C_{22}H_{18}Co_2N_6O_4 + 2 H_2O + EtOH$ (630.38 g/mol):

theor.: C 45.73 % H 4.48 % N 13.33 %

exp.: C 45.43 % H 4.57 % N 13.61 %

5.6.4 Mangan(II)acetat als Komplexvorstufe (Komplex 58)

3-(3-(Pyridin-2-yl)-1*H*-pyrazol-5-yl)-propansäure (**9**) (109.0 mg, 0.5 mmol) wurde in heißem Ethanol (15 ml) gelöst und mit einer Lösung von Mangan(II)acetat (42.7 mg, 0.25 mmol) in Ethanol (10 ml) versetzt. In der Reaktionslösung bildete sich sofort ein farbloser Feststoff. Nach 24 h Reaktionszeit bei RT wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Es konnte nicht ausreichend Feststoff für eine NMR-Analytik erhalten werden.



Summenformel: $C_{22}H_{22}MnN_6O_4$ $M = 489.39 \text{ g/mol}$

17.4 mg (0.04 mmol, 16 %), gelber Feststoff

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2971 (w), 1738 (s), 1603 (m), 1569 (m), 1543 (s), 1512 (m), 1464 (m), 1401 (s), 1293 (m), 1217 (s), 1155 (m), 1109 (m), 1051 (m), 1008 (m), 982 (s), 934 (m), 895 (w), 852 (m), 828 (m), 785 (s), 748 (m), 710 (m), 693 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{MnN}_6\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (523.40 g/mol):

theor.: C 50.48 % H 4.62 % N 16.06 %

exp.: C 50.57 % H 4.77 % N 15.31 %

5.7 Katalyseexperimente

5.7.1 Suzuki-Kupplung

Unter Schutzgasatmosphäre wurden der entsprechende Katalysator (0.01 mmol), Phenylboronsäure (2 mmol), das Phenylhalogenid (3 mmol) und Cäsiumcarbonat als Base (4 mmol) in Dioxan (15 ml) als Lösungsmittel bei 80 °C für 24 h zur Reaktion gebracht. Zusätzlich wurde als interner Standard für die anschließende GC-MS-Analytik zur Umsatzbestimmung n-Decan (1 mmol) der Reaktionslösung zugesetzt. Die Probeentnahme fand stündlich in den ersten 7 Stunden statt, zusätzlich wurde nach 24 h Reaktionszeit noch eine weitere Probe entnommen.

5.7.2 Transferhydrierung

Zur Transferhydrierung wurde unter Schutzgasatmosphäre Acetophenon (0.6 ml, 5.14 mmol), Kalium-*tert*-butanolat (0.3 mmol) und der entsprechende Katalysator (0.01 mmol) in Isopropanol (15 ml) für 24 h bei 80 °C gerührt. Es wurden über einen Zeitraum von 24 h Proben entnommen, die durch GC-MS-Analytik auf den stattgefundenen Umsatz untersucht wurden. Die Probeentnahme fand stündlich in den ersten 7 Stunden statt, zusätzlich wurde nach 24 h Reaktionszeit noch eine weitere Probe entnommen.

5.7.3 CO₂-Hydrierung

Zur Hydrierung von Kohlenstoffdioxid wurde in einem Hochdruckautoklaven selbst hergestelltes Trockeneis (21 g, 0.48 mol), der entsprechende Katalysator (0.01 mmol), Pentafluorphenol (21 mg, 0.11 mmol) als Co-Katalysator und DBU (10 g, 65.7 mmol) zur Stabilisierung der gebildeten Ameisensäure gegeben. Danach wurde der Autoklav mit 70 bar H₂-Druck befüllt und auf 100 °C im vorgeheizten Heizblock erwärmt. Dabei stieg der Innendruck auf ca. 160 bar an. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde nach dem Auskühlen der Druck abgelassen und der Umsatz NMR-spektroskopisch bestimmt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008 – 2022.
- [2] W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1998 – 2007.
- [3] K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2024 – 2032.
- [4] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3741 – 3747.
- [5] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748 – 3759.
- [6] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760 – 3765.
- [7] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524 – 3535.
- [8] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6722 – 6737.
- [9] E. ichi Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6738 – 6764.
- [10] R. F. Heck, *Palladium Reactions for Organic Syntheses*, abgerufen am 09.10.2012,. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/heck-lecture.html.
- [11] GeCatS, *Roadmap der deutschen Katalyseforschung - Katalyse eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum*, 3. Auflage (März 2010), abgerufen am 09.10.2012,. http://www.dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Katalyse_Roadmap_2010.pdf.
- [12] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, WILEY-VCH, **2008**.
- [13] Winnacker-Küchler, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreyssa, A. Oberholz (Eds.), Wiley-VCH, **2003**.
- [14] B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1709 – 1711.
- [15] K. H. Shaughnessy, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 1827 – 1835.
- [16] K. H. Shaughnessy, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 643 – 710.
- [17] L. R. Moore, E. C. Western, R. Craciun, J. M. Spruell, D. A. Dixon, K. P. O'Halloran, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2008**, 27, 576 – 593.
- [18] C. C. Tzschucke, C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Hebel, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3964 – 4000.
- [19] C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 221, 219 – 225.
- [20] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, *Chem. in unserer Zeit* **2001**, 35, 306 – 312.
- [21] E. F. Lutz, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 202 – 203.
- [22] B. Reuben, H. Wittcoff, *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 605 – 607.
- [23] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 235 – 244.

- [24] D. E. Bergbreiter, S. D. Sung, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1352 – 1366.
- [25] A. Behr, G. Henze, R. Schomäcker, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1485 – 1495.
- [26] D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9295 – 9296.
- [27] A. Monge-Marcet, R. Pleixats, X. Cattoen, M. W. C. Man, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1544 – 1563.
- [28] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391 – 1412.
- [29] A. M. C. R. S. B. R. G. Robert J. P. Corriu, Emmanuelle Lancelle-Beltran, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1355 – 1362.
- [30] F. Cozzi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1367 – 1390.
- [31] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3428 – 3459.
- [32] C. Copéret, J.-M. Basset, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 78 – 92.
- [33] M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174 – 2180.
- [34] F. Jutz, J.-M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 322 – 353.
- [35] C. V. Doorslaer, J. Wahlen, P. Mertens, K. Binnemans, D. D. Vos, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8377 – 8390.
- [36] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 695 – 706.
- [37] C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50 – 56.
- [38] D. Dehe, Ph.D. thesis, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [39] V. W. Jones, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 942 – 952.
- [40] C. Corporation, *ACETICA-Process*, abgerufen am 10.10.2012, <http://www.chiyoda-corp.com/technology/en/gtl/acetica.html>.
- [41] N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado, S. Wilcher, *Appl. Catal. A: General* **2001**, *221*, 253 – 265.
- [42] C. K. Seubert, Ph.D. thesis, Technische Universität Kaiserslautern, **2011**.
- [43] T. Jozak, Ph.D. thesis, Technische Universität Kaiserslautern, **2011**.
- [44] K. Muller, Ph.D. thesis, Technischen Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [45] D. Zabel, Ph.D. thesis, Technische Universität Kaiserslautern, **2007**.
- [46] A. Schubert, Ph.D. thesis, Technische Universität Kaiserslautern, **2012**.
- [47] A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, *1*, 55 – 62.
- [48] D. Dehe, C. Lothschütz, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 526 – 532.
- [49] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696 – 705.
- [50] D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. J. Jr., W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3648 – 3654.

- [51] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373 – 2379.
- [52] M. Jia, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2002**, *20*, 2392 – 2393.
- [53] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5135 – 5145.
- [54] H. G. O. Becker, *Organikum*, K. Schwetlick (Ed.), Wiley-VCH, **2004**.
- [55] Y. Tominaga, A. Ushirogouchi, Y. Matsuda, G. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 3384 – 3395.
- [56] V. S. Parmar, A. Kumar, A. K. Prasad, S. K. Singh, N. Kumar, S. Mukherjee, H. G. Raj, S. Goel, W. Errington, M. S. Puar, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 1425 – 1436.
- [57] M. Allegretti, R. Anacardio, M. C. Cesta, R. Curti, M. Mantovanini, G. Nano, A. Topai, G. Zampella, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 209 – 213.
- [58] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, L. F. Tietze, T. Eicher (Eds.), Wiley-VCH, **2001**.
- [59] R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2861 – 2870.
- [60] E. C. Hann, A. E. Sigmund, S. K. Fager, F. B. Cooling, J. e. Gavagan, A. Ben-Bassat, S. Chauhan, M. S. Payne, S. M. Hennessey, R. DiCosimo, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 775 – 782.
- [61] K. Vervisch, M. D'hooghe, F. P. J. T. Rutjes, N. D. Kimpe, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 106 – 109.
- [62] M. Winkler, A. C. Knall, M. R. Kulterer, N. Klempier, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7423 – 7426.
- [63] D. Zhu, C. Mukherjee, E. R. Biehl, L. Hua, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1667 – 1670.
- [64] S. Kamila, D. Zhu, E. R. Biehl, L. Hua, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4429 – 4431.
- [65] P. Rey, J.-C. Rossi, J. Taillades, G. Gros, O. Nore, *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 8155 – 8162.
- [66] D. Georgin, B. Czarny, M. Botquin, M. Mayne-L'Hermite, M. Pinault, B. Bouchet-Fabre, M. Carriere, J.-L. Poncy, Q. Chau, R. Maximilien, V. Dive, F. Taran, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14658 – 14659.
- [67] J. Suárez-Varela, A. J. Mota, H. Aouryaghal, J. Cano, A. Rodríguez-Diéquez, D. Luneau, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8143 – 8158.
- [68] G. Pavé, P. Chalard, M.-C. Viaud-Massuard, Y. Troin, G. Guillaumet, *Synthesis* **2004**, *1*, 121 – 127.
- [69] K. Akira, H. Hasegawa, S. Baba, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **1995**, *36*, 845 – 853.
- [70] S. de la Moya Cerero, M. Böhme, M. Nieger, F. Vögtle, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, *6*, 1221 – 1225.
- [71] H. M. R. Hoffmann, K. Giesel, R. Lies, Z. M. Ismail, *Synthesis* **1986**, *7*, 548 – 551.
- [72] E. Reimann, J. Speckbacher, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1989**, *322*, 889 – 892.
- [73] A. Raffaelli, C. Rosini, M. Dini, P. Salvadori, *Synthesis* **1988**, *11*, 893 – 894.
- [74] W.-H. Sun, S. Jie, S. Zhang, W. Zhang, Y. Song, H. Ma, *Organometallics* **2006**, *25*, 666 – 677.

- [75] E. Fontana, F. P. Vicario, P. Melloni, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **1989**, 27, 1035 – 1040.
- [76] S. Datta, A. De, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 3, 603 – 607.
- [77] F. J. C. Martins, A. M. Viljoen, H. G. Kruger, P. L. Wessels, *Tetrahedron* **1993**, 49, 6527 – 6532.
- [78] O. Westerhoff, A. Lützen, W. Maison, M. Kosten, J. Martens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 5, 508 – 513.
- [79] T. Tomiyama, S. Wakabayashi, M. Yokota, *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 1988 – 1996.
- [80] J. B. Paine, *J. Heterocyclic Chem.* **1987**, 24, 351 – 355.
- [81] W. V. Murray, M. P. Wachter, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3424 – 3426.
- [82] M. J. Alves, A. G. Fortes, A. Lemos, C. Martins, *Synthesis* **2005**, 4, 555 – 558.
- [83] H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2324 – 2336.
- [84] S. Murai, Y. Kuroki, K. Hasegawa, S. Tsutsumi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 16, 946 – 947.
- [85] E. Orselli, G. S. Kottas, A. E. Konradsson, P. Coppo, R. Fröhlich, L. D. Cola, A. van Dijken, M. Büchel, H. Börner, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11082 – 11093.
- [86] Y. Xu, T. Akermark, V. Gyollai, D. Zou, L. Eriksson, L. Duan, R. Zhang, B. Akermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2717 – 2719.
- [87] M. R. Caira, R. G. F. Giles, L. R. Nassimbeni, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 1467 – 1469.
- [88] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056 – 2075.
- [89] K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863 – 909.
- [90] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494 – 2507.
- [91] J. C. Loren, A. Krasinski, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Synlett* **2005**, 18, 2847 – 2850.
- [92] A. G. Mal'kina, L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, B. A. Trofimov, *Synthesis* **1996**, 5, 589 – 590.
- [93] R. K. Dey, C. Airoidi, *J. Hazard. Mater.* **2008**, 156, 95 – 101.
- [94] C. Barnard, *Platinum Metals Rev.* **2008**, 52, 38 – 45.
- [95] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 19, 866 – 867.
- [96] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 581.
- [97] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320 – 2322.
- [98] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9047 – 9050.
- [99] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457 – 2483.
- [100] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147 – 168.
- [101] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599 – 2660.
- [102] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945 – 956.
- [103] T. Doi, T. Fukuyama, J. Horiguchi, T. Okamura, I. Ryu, *Synlett* **2006**, 5, 721 – 724.

- [104] E. M. Gordon, D. C. Gaba, K. A. Jebber, D. M. Zacharias, *Organometallics* **1993**, *12*, 5020 – 5022.
- [105] S. Schreiner, J. Y. Yu, L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *147*, 139 – 141.
- [106] H. Wakamatsu, J. Nishida, N. Adachi, M. Mori, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3966 – 3970.
- [107] A. Denichoux, T. Fukuyama, T. Doi, J. Horiguchi, I. Ryu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1 – 3.
- [108] S. Omura, T. Fukuyama, J. Horiguchi, Y. Murakami, I. Ryu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14094 – 14095.
- [109] F. Shibahara, J. F. Bower, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14120 – 14122.
- [110] R. A. Sánchez-Delgado, U. Thewalt, N. Valencia, A. Andriollo, R.-L. Márquez-Silva, J. Puga, H. Schöllhorn, H.-P. Klein, B. Fontal, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1097 – 1106.
- [111] E. Dulière, M. Devillers, J. Marchand-Brynaert, *Organometallics* **2003**, *22*, 804 – 811.
- [112] R. Martínez, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8982 – 8987.
- [113] R. Martínez, D. J. Ramón, M. Yus, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8988 – 9001.
- [114] J. F. Hull, S. T. Hilton, R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1243 – 1245.
- [115] M. Bressan, A. Morvillo, G. Romanello, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2976 – 2979.
- [116] L. Gonsalvi, I. W. C. E. Arends, P. Moilanen, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1321 – 1328.
- [117] S. A. A. Santana, V. P. C. Jr., B. S. Lima-Neto, *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 279 – 287.
- [118] J.-E. Bäckvall, U. Andreasson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5459 – 5462.
- [119] S. Chang, Y. Na, E. Choi, S. Kim, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2089 – 2091.
- [120] S.-M. Lu, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3065 – 3069.
- [121] M. H. S. A. Hammid, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8263 – 8265.
- [122] E. J. Farrington, C. F. J. Barnard, E. Rowsell, J. M. Brown, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 185 – 195.
- [123] S. Chen, Z. Liu, E. Shi, L. Chen, W. Wei, H. Li, Y. Cheng, X. Wan, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2274 – 2277.
- [124] A. E. Díaz-Álvarez, P. Crochet, V. Cadierno, *Catal. Commun.* **2011**, *13*, 91 – 96.
- [125] T. D. Nixon, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6652 – 6654.
- [126] R. K. Chinnagolla, S. Pimparkar, M. Jeganmohan, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3032 – 3035.
- [127] L. Ackermann, L. Wang, R. Wolfram, A. V. Lygin, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 728 – 731.
- [128] B. Li, J. Ma, N. Wang, H. Feng, S. Xu, B. Wang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 736 – 739.
- [129] G. T. Guiffredi, S. Purser, M. Sawicki, A. L. Thompson, V. Gouverneur, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *210*, 910 – 920.
- [130] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8151 – 8156.

- [131] T. E. Jacks, D. T. Belmont, C. A. B. adn Nicole M. Horne, G. D. Kanter, G. L. Karrick, J. J. K. adn Richard J. McCabe, J. G. Mustakis, T. N. Nanninga, G. S. Risedorph, R. e. Seamans, R. Skeean, D. D. Winkle, T. M. Zennie, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 201 – 212.
- [132] D. S. Ennis, J. McManus, W. wood Kaczmar, J. Richardson, G. E. Smith, A. Carstairs, *Org. Process Res. Dev.* **1999**, *3*, 248 – 252.
- [133] A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, *38*, 4759 – 4763.
- [134] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, *15*, 2419 – 2440.
- [135] N. Gurbuz, I. Özdemir, B. Cetinkaya, T. Seckin, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 776 – 780.
- [136] M. Cai, J. Sha, Q. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2007**, *268*, 82 – 86.
- [137] V. C. Vargas, R. J. Rubio, T. K. Hollis, M. E. Salcido, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4847 – 4849.
- [138] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40 – 73.
- [139] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931 – 7944.
- [140] A. Bazzanella, D. Krämer, M. Peters, *Nachrichten aus der Chemie* **2010**, *58*, 1226 – 1230.
- [141] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7963 – 7971.
- [142] S.-C. Tsay, P. Gani, J. R. Hwu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, *6*, 1493 – 1495.
- [143] C. Laroche, D. Harakat, P. Bertus, J. Szymoniak, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3482 – 3487.
- [144] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249 – 267.
- [145] S. Shylesh, P. P. Samuel, S. Sisodiya, A. P. Singh, *Catal. Surv. Asia* **2008**, *12*, 266 – 282.
- [146] S. Shylesh, L. Wang, W. R. Thiel, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 425 – 432.
- [147] G. M. J. S. Siegfried Hüning, Peter Kreitmeier, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, Verlag Lehmanns, Berlin, **2006**.
- [148] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176 – 2179.
- [149] B. Riegel, W. M. Lilienfeld, *JACS* **1945**, *67*, 1273 – 1275.
- [150] N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, M. F. Uttlky, E. R. Wonchoba, G. W. Parshall, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 45 – 64.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten

Die Aufnahme- und Verfeinerungsparameter der in dieser Arbeit gezeigten Kristallstrukturen sind im Folgenden gezeigt. Die vollständigen Kristallstrukturdaten sind der beiliegenden DVD zu entnehmen. Die hier aufgeführten Definitionen gelten für alle Kristallstrukturen:

$$R_1 = \frac{\sum \| F_O \| - \| F_C \|}{\sum \| F_O \|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w (F_O^2 - F_C^2)^2]}{\sum [w (F_O^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w (F_O^2 - F_C^2)]}{(n - p)}} \quad \begin{array}{ll} n & = \text{number of reflections} \\ p & = \text{number of parameters} \end{array}$$

7.1.1 Kristallstruktur von Ligand 8

Tabelle 7.1: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von **8** (09104o).

| | |
|--|--|
| Empirical formula | C ₁₁ H ₁₁ NO ₄ |
| Formula weight | 221.21 |
| Temperature (K) | 150(2) |
| Wavelength (Å) | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | C 2/c |
| Unit cell dimensions | a = 25.4838(6) Å, α = 90° b = 5.2049(1) Å, β = 103.203(2)° c = 16.0134(4) Å, γ = 90° |
| Volume (Å ³) | 2067.88(8) |
| Z | 8 |
| Calculated density (Mg/m ³) | 1.421 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 0.923 |
| F(000) | 928 |
| Crystal colour and habit | Orange prism |
| Crystal size (mm ³) | 0.10 × 0.09 × 0.09 |
| θ-range for data collection | 5.68 to 62.61° |
| Index ranges | -29 ≤ h ≤ 29, -5 ≤ k ≤ 5, -18 ≤ l ≤ 18 |
| Reflections collected | 7407 |
| Independent reflections | 1625 [R _{int} = 0.0224] |
| Completeness to θ = 62.61° | 99.0 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.67521 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 1625 / 3 / 155 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.051 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0290, wR2 = 0.0811 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0352, wR2 = 0.0834 |
| Extinction coefficient | 0.00102(18) |
| Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³) | 0.141 / -0.146 |

Notes on the refinement of 09104o. The hydrogen atoms H7, H1o and H4o were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U-values to 1.2 times the U(eq) values of the atoms they were bound to. All the other hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model).

7.1.2 Kristallstruktur von Ligand 13

Tabelle 7.2: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von **13** (09189o).

| | |
|--|--|
| Empirical formula | C ₁₂ H ₁₃ NO ₄ |
| Formula weight | 235.23 |
| Temperature (K) | 150(2) |
| Wavelength (Å) | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ |
| Unit cell dimensions | a = 3.9552(2) Å, α = 90° b = 9.1825(6) Å, β = 96.046(5)° c = 15.3115(9) Å, γ = 90° |
| Volume (Å ³) | 553.00(6) |
| Z | 2 |
| Calculated density (Mg/m ³) | 1.413 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 0.896 |
| F(000) | 248 |
| Crystal colour and habit | colorless prism |
| Crystal size (mm ³) | 0.18 × 0.13 × 0.07 |
| θ-range for data collection | 5.63 to 62.47° |
| Index ranges | −4 ≤ h ≤ 2, −9 ≤ k ≤ 10, −17 ≤ l ≤ 17 |
| Reflections collected | 1600 |
| Independent reflections | 1281 [R _{int} = 0.0410] |
| Completeness to θ = 62.47° | 99.3 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.09936 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 1281 / 3 / 164 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.110 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0610, wR2 = 0.1670 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0699, wR2 = 0.1827 |
| Absolute structure parameter | 0.7(5) |
| Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³) | 0.539 / -0.579 |

Notes on the refinement of 09189o. The hydrogen atoms H7 and H4O were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its U-value to 1.2 times the U(eq) value of the atom to which they are bound. The hydrogen atom H1O was also found but refined with its individual isotropic displacement parameter. All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.3 Kristallstruktur von Ligand 15

Tabelle 7.3: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von **15** (1052o).

| | |
|--|---|
| Empirical formula | C ₁₂ H ₁₀ N ₆ |
| Formula weight | 238.26 |
| Temperature (K) | 150(2) |
| Wavelength (Å) | 1.54184 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | P-1 |
| Unit cell dimensions | a = 8.2223(8) Å, α = 101.929(7)° b = 8.3043(6) Å, β = 111.975(8)° c = 8.8795(8) Å, γ = 90.326(7)° |
| Volume (Å ³) | 547.80(8) |
| Z | 2 |
| Calculated density (Mg/m ³) | 1.444 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 0.775 |
| F(000) | 248 |
| Crystal colour and habit | yellow prism |
| Crystal size (mm ³) | 0.34 × 0.28 × 0.26 |
| θ-range for data collection | 5.47 to 62.66° |
| Index ranges | −9 ≤ h ≤ 9, −9 ≤ k ≤ 9, −10 ≤ l ≤ 8 |
| Reflections collected | 3206 |
| Independent reflections | 1736 [R _{int} = 0.0180] |
| Completeness to θ = 62.66° | 98.5 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.73001 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 1736 / 2 / 169 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.157 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0362, wR2 = 0.1048 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0408, wR2 = 0.1111 |
| Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³) | 0.354 / -0.361 |

Notes on the refinement of 1052o. The hydrogen atoms H3N and H5N, which are bound to the nitrogen atoms N3 and N5, respectively, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U-values to 1.2 times the U(eq) value of the corresponding N-atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.4 Kristallstruktur von Komplex 36

Tabelle 7.4: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von **36** (1147o).

| | |
|--|---|
| Empirical formula | C ₄₈ H _{41.96} Cl _{1.04} N ₃ O ₃ P ₂ Ru |
| Formula weight | 908.68 |
| Temperature (K) | 150(2) |
| Wavelength (Å) | 1.54184 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | P-1 |
| Unit cell dimensions | a = 12.2842(3) Å, α = 102.915(2)° b = 13.4338(4) Å, β = 109.221(2)° c = 15.5244(5) Å, γ = 102.038(2)° |
| Volume (Å ³) | 2244.36(11) |
| Z | 2 |
| Calculated density (Mg/m ³) | 1.345 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 4.413 |
| F(000) | 933.6 |
| Crystal colour and habit | colorless plate |
| Crystal size (mm ³) | 0.18 × 0.14 × 0.10 |
| θ-range for data collection | 3.18 to 62.69° |
| Index ranges | −14 ≤ h ≤ 14, −14 ≤ k ≤ 15, −14 ≤ l ≤ 17 |
| Reflections collected | 15814 |
| Independent reflections | 7128 [R _{int} = 0.0215] |
| Completeness to θ = 62.69° | 99.1 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Max. and min. transmission | 0.47014 and 1.00000 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 7128 / 21 / 549 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.097 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0274, wR2 = 0.0789 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0315, wR2 = 0.0810 |
| Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³) | 0.557 / -0.424 |

Notes on the refinement of 1147o. In the original structure, one MeOH molecule and two partially occupied H₂O sites were found. To get a better understanding of the main structure, especially the hydride which is notoriously difficult to be located in the difference Fourier map, SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed information has been posted in the final CIF file. The hydrogen atom H1R, which is bound to Ru1, was observed clearly in the following difference Fourier synthesis, and then was allowed to be refined freely. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.5 Kristallstruktur von Komplex 37

Tabelle 7.5: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von **37** (11132o).

| | |
|--|--|
| Empirical formula | C ₄₇ H ₄₃ ClN ₄ O ₂ P ₂ Ru |
| Formula weight | 894.31 |
| Temperature (K) | 150(2) |
| Wavelength (Å) | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | C 2/c |
| Unit cell dimensions | a = 31.3224(3) Å, α = 90° b = 10.7212(1) Å, β = 97.923(1)° c = 24.9103(2) Å, γ = 90° |
| Volume (Å ³) | 8285.37(13) |
| Z | 8 |
| Calculated density (Mg/m ³) | 1.434 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 4.736 |
| F(000) | 3680 |
| Crystal colour and habit | Yellow prism |
| Crystal size (mm ³) | 0.22 × 0.12 × 0.09 |
| θ-range for data collection | 3.58 to 62.68° |
| Index ranges | −36 ≤ h ≤ 35, −12 ≤ k ≤ 11, −25 ≤ l ≤ 28 |
| Reflections collected | 30235 |
| Independent reflections | 6621 [R _{int} = 0.0329] |
| Completeness to θ = 62.68° | 99.6 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.30330 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 6621 / 0 / 519 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.068 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0353, wR2 = 0.0968 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0404, wR2 = 0.0990 |
| Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³) | 0.829 / -0.554 |

Notes on the refinement of 11132o. The hydrogen atom H1R, which is bound to Ru1, was observed clearly in the difference Fourier synthesis, and then was allowed to be refined freely. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.6 Kristallstruktur von Komplex 40

Tabelle 7.6: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von **40** (10145o).

| | |
|--|--|
| Empirical formula | C ₁₇ H ₂₉ Cl ₂ N ₃ O ₅ RuS ₂ |
| Formula weight | 591.52 |
| Temperature (K) | 150(2) |
| Wavelength (Å) | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ |
| Unit cell dimensions | a = 8.1967(1) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 26.0871(4) Å, $\beta = 93.128(2)^\circ$ c = 22.4115(4) Å, $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume (Å ³) | 4785.07(13) |
| Z | 8 |
| Calculated density (Mg/m ³) | 1.642 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 9.280 |
| F(000) | 2416 |
| Crystal colour and habit | yellow needle |
| Crystal size (mm ³) | 0.13 × 0.04 × 0.03 |
| θ -range for data collection | 3.39 to 62.68° |
| Index ranges | $-8 \leq h \leq 9$, $-30 \leq k \leq 29$, $-25 \leq l \leq 25$ |
| Reflections collected | 36924 |
| Independent reflections | 14938 [R _{int} = 0.0524] |
| Completeness to $\theta = 62.68^\circ$ | 99.6 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.55328 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 14938 / 1 / 1110 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.943 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | R1 = 0.0430, wR2 = 0.0981 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0546, wR2 = 0.1019 |
| Absolute structure parameter | 0.463(10) |
| Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³) | 2.892 / -0.748 |

Notes on the refinement of 10145o. All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The crystal is a racemic twin.

7.1.7 Kristallstruktur von Komplex 42

Tabelle 7.7: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von **42** (12138o).

| | |
|--|---|
| Empirical formula | C ₁₅ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O ₄ RuS ₂ |
| Formula weight | 545.45 |
| Temperature (K) | 150(2) |
| Wavelength (Å) | 1.54184 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | P1 |
| Unit cell dimensions | a = 8.5657(4) Å, α = 85.920(4)° b = 11.8629(6) Å, β = 71.629(4)° c = 12.0156(6) Å, γ = 70.751(4)° |
| Volume (Å ³) | 1093.22(9) |
| Z | 2 |
| Calculated density (Mg/m ³) | 1.657 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 10.065 |
| F(000) | 552 |
| Crystal colour and habit | Red block |
| Crystal size (mm ³) | 0.12 × 0.10 × 0.08 |
| θ-range for data collection | 3.88 to 62.65° |
| Index ranges | −8 ≤ h ≤ 9, −13 ≤ k ≤ 13, −13 ≤ l ≤ 13 |
| Reflections collected | 6711 |
| Independent reflections | 3889 [R _{int} = 0.0260] |
| Completeness to θ = 62.65° | 99.1 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.43507 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3889 / 3 / 498 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.134 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0643, wR2 = 0.1774 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0656, wR2 = 0.1827 |
| Absolute structure parameter | 0.07(3) |
| Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³) | 4.113 / -0.698 |

Notes on the refinement of 12138o. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The crystal structure is a racemic twin.

7.1.8 Kristallstruktur von Komplex 55

Tabelle 7.8: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter von **55** (09136o).

| | |
|--|--|
| Empirical formula | C ₁₄ H ₁₇ CuN ₃ O ₃ |
| Formula weight | 338.85 |
| Temperature (K) | 150(2) |
| Wavelength (Å) | 1.54184 |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /n |
| Unit cell dimensions | a = 8.1293(1) Å, α = 90° b = 14.8970(2) Å, β = 105.719(1)° c = 11.9498(2) Å, γ = 90° |
| Volume (Å ³) | 1393.03(4) |
| Z | 4 |
| Calculated density (Mg/m ³) | 1.616 |
| Absorption coefficient (mm ⁻¹) | 2.346 |
| F(000) | 700 |
| Crystal colour and habit | blue prism |
| Crystal size (mm ³) | 0.16 × 0.09 × 0.08 |
| θ-range for data collection | 5.91 to 62.60° |
| Index ranges | −9 ≤ h ≤ 8, −16 ≤ k ≤ 16, −13 ≤ l ≤ 13 |
| Reflections collected | 7079 |
| Independent reflections | 2191 [R _{int} = 0.0257] |
| Completeness to θ = 62.60° | 98.0 % |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Max. and min. transmission | 1.00000 and 0.88358 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 2191 / 1 / 195 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.975 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0253, wR2 = 0.0636 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0313, wR2 = 0.0646 |
| Largest diff. peak and hole (e · Å ⁻³) | 0.258 / -0.344 |

Notes on the refinement of 09136o. The hydrogen atom H3O, which is bound to the oxygen atom O3, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its U-value to 1.2 times the U(eq) value of O3. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.2 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Werner Thiel danke ich für die Möglichkeit, dass ich in seinem Arbeitskreis meine Dissertation anfertigen konnte. Er hatte immer ein offenes Ohr um anfallende Fragen zu diskutieren und gemeinsame Lösungswege zu finden. Weiterhin möchte ich ihm für die sehr schnelle Korrektur meiner Arbeit danken.

Mein Dank gilt Frau Christiane Müller und Herrn Dirk Schaffner für die Durchführung der notwendigen NMR-Analytik, Frau Birgit Dusch, Frau Elke Biehl und Frau Jana Ellmer für die Anfertigung der Elementaranalysen und Herrn Dr. Yu Sun für das Messen aller in der Arbeit aufgeführten Röntgenstrukturanalysen.

Meine Forschungspraktikanten Caroline Wilhelmi, Benjamin Barth und Thomas Hering unterstützten mich durch ihre gute Mitarbeit.

Der guten Seele des Arbeitskreises, Frau Ina Berwanger-Nicklas, danke ich für alles Organisatorische, das sie für mich in die Wege geleitet hat.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Thiel, sowie den AK's Sitzmann, Bauer und Krüger danke ich für die schöne gemeinsame Zeit im 6. Stock. Sowohl die Arbeit im Labor und in den Praktika, als auch die gemeinsamen außeruniversitären Aktivitäten haben durch das gute Miteinander viel Freude gemacht.

Isabel Munstein und Keven Muller möchte ich nicht nur für das Korrekturlesen dieser Arbeit und den nützlichen Hinweisen im Umgang mit Latex danken, sondern vor allem für die Freundschaft, die sich im Laufe der Zeit entwickelt hat. Ich hoffe, dass wir diesen Kontakt noch lange aufrecht erhalten werden.

Meinen Eltern Margit und Rudolf und meinem Bruder Peter danke ich für ihre aufmunternden Worte in frustrierenden Abschnitten der Promotion und für die geteilte Freude, wenn alles so funktionierte wie es sollte.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Daniel. Durch sein Verständnis in allen Phasen der Promotion und der Entlastung im Alltag während des Zusammenschreibens war er mir eine große Stütze.

7.3 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Biedershausen, 17. Oktober 2012

Katrin Roth

7.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

| | |
|---------------|--------------------------------|
| Name | Katrin Roth, geb. Eckert |
| Geburtsdatum | 9. Februar 1984 in Saarbrücken |
| Familienstand | verheiratet |
| Nationalität | deutsch |

Schulausbildung

| | |
|-------------|--|
| 1990 – 1994 | Nikolaus-Obertreis Grundschule, St. Wendel |
| 1994 – 2003 | Gymnasium Wendalinum, St. Wendel |
| 06/2003 | Allgemeine Hochschulreife (Note: 1,3) |

Hochschulstudium

| | |
|-------------------|--|
| 10/2003 – 08/2006 | Grundstudium Diplom-Chemie, TU Kaiserslautern (Gesamtnote: gut) |
| 08/2006 – 06/2008 | Vertiefungsstudium Diplom-Chemie mit Schwerpunkt Katalyse, TU Kaiserslautern (Gesamtnote: sehr gut) |
| 09/2007 – 06/2008 | Diplomarbeit „Sulfonierte Bispyrazolypyridine und deren Komplexe“ (Prof. Dr. W. R. Thiel, Anorganische Chemie, TU Kaiserslautern) |
| 08/2008 – 11/2012 | Promotion „Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit neuen Azolypyridinliganden zur Heterogenisierung auf anorganischen Trägermaterialien“ (Prof. Dr. W. R. Thiel, Anorganische Chemie, TU Kaiserslautern) |

Poster und Auszeichnungen

| | |
|-------------------|---|
| 10/2003 – 10/2004 | Stipendium der Technischen Universität Kaiserslautern |
| 02/2010 | Best Poster Award 2010, 6. Koordinationschemie – Treffen, Mainz “2-(3-Pyrazolyl)pyridines as Ligands in the Ruthenium Catalysed Hydrogenation of Carbon Dioxide” |
| 02/2011 | Poster, 7. Koordinationschemie – Treffen, Stuttgart „Heterogenization of Metal Complexes with Functionalized Pyrazolypyridines“ |

